



**DemSSO**

PROGRAMA DOUTORAL EM SEGURANÇA  
E SAÚDE OCUPACIONAIS

# Análise da segurança ao fogo de argamassas poliméricas modificadas com nano óxidos

Susana Patrícia Bastos de Sousa

**Orientador: Doutora Maria Cristina dos Santos Ribeiro**

Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial

**Coorientador: Professor Doutor João Manuel Abreu dos Santos Baptista**

Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto



Universidade do Porto

Rua Dr. Roberto Frias, s/n 4200-465 Porto PORTUGAL

**VoIP/SIP:** [feup@fe.up.pt](mailto:feup@fe.up.pt)

**ISN:** 3599\*654



**Telefone:** +351 22 508 14 00



**Fax:** +351 22 508 14 40



**URL:** <http://www.fe.up.pt>



**Correio Electrónico:** [feup@fe.up.pt](mailto:feup@fe.up.pt)



Aos meus pais e às minhas “*estrelinhas*”...

---



---

## AGRADECIMENTOS

Este trabalho não estaria devidamente concluído sem que nele expressasse os meus mais sinceros agradecimentos a todos aqueles que de alguma forma colaboraram e apoiaram-me no decurso da sua execução.

Aos meus orientadores, Cristina Ribeiro e João Baptista, por quem tive o privilégio de ser orientada com imensa sabedoria, manifesto o meu profundo agradecimento pela constante presença ao longo do desenvolvimento deste trabalho, pelo aconselhamento, apoio incansável, disponibilidade e paciência demonstrada, em particular nos momentos mais difíceis sempre evidenciados de forma amiga.

Uma palavra de gratidão a todos os professores que me acompanharam ao longo do meu percurso académico, por incentivar-me e pela amizade demonstrada.

Aos meus conselheiros e companheiros de projeto Doutor António Ferreira, à Doutora Celeste Pereira, ao Engenheiro João Rodrigues e ao Engenheiro Paulo Nóvoa, manifesto o meu agradecimento pela amizade e pela colaboração neste novo desafio.

Ao INEGI, à UMEC e a todos e amigos que nesta instituição fiz ao longo desta aventura o meu sincero agradecimento pelo carinho e constante incentivo.

Não posso deixar de agradecer também a amizade, disponibilidade e apoio demonstrado pelas Engenheiras Jacqueline Branco, Célia Ferreira e Raquel Martins da FEUP e pelo Engenheiro Francisco Silva da CTCV.

Agradeço também a todos os meus Amigos (que eles sabem bem quem são), pelos bons momentos de boa disposição, loucura e descontração, mas também porque motivaram-me e apoiaram-me durante as diversas fases da minha vida inclusive nesta aventura.

Gostaria também de agradecer o apoio da FCT (Fundação para a Ciência e Tecnologia), do programa COMPETE e da União Europeia (FEDER), no âmbito do projeto PTDC/ECM/110162/2009 (*NANOCRETE - Development and optimization of polymer concrete nanocomposites with enhanced behaviour under fire and high service temperatures*).

E como os últimos são os primeiros, pois sem eles não teria forças para lançar-me neste novo projeto, à minha querida e amada Família de sangue e coração, que tenho o privilégio de pertencer. Às minhas estrelinhas que já não se encontram entre nós, a minha avó, avô e tia-avó, mas que sempre acreditaram em mim e que continuam a guiar-me. Aos meus Pais, Irmão e Sobrinhos... o meu muito obrigado pelo vosso amor incondicional, dedicação, encorajamento, apoio, compreensão, amizade, por tudo...

Não existem palavras suficientes para expressar devidamente a todos a minha imensa gratidão, afeto, apreço e tudo aquilo que sinto...

O MEU SINCERO MUITO OBRIGADO

A TODOS POR TUDO...

---

---

## RESUMO

O Betão Polimérico é um betão sem ligante cimentício formado pela polimerização de um sistema monomérico no seio de agregados minerais. Apesar do Betão Polimérico possuir diversas vantagens relativamente aos betões tradicionais de cimento Portland, este material tem uma aplicabilidade limitada devido à sua elevada susceptibilidade às altas temperaturas e ao seu comportamento deficiente frente ao fogo. A abordagem comum para a resolução deste problema é o uso de resinas resistentes ao fogo, ou a incorporação de sistemas Retardantes de Chama; contudo, estas soluções levam normalmente a um decréscimo das propriedades mecânicas. Uma solução alternativa que tem sido investigada, desde os anos 60, é a utilização de Nanopartículas para retardar a ação do fogo e melhorar a estabilidade térmica dos compósitos poliméricos. Até à data, poucos trabalhos foram desenvolvidos sobre o potencial efeito da modificação dos Betões Poliméricos ou das Argamassas Poliméricas com nano óxidos. O presente trabalho pretende contribuir para preencher essa lacuna, desenvolvendo e otimizando formulações de Argamassa Polimérica de matriz nanocompósita (modificada com nano óxidos) de comportamento melhorado frente ao fogo. Paralelamente, pretende-se estudar os possíveis impactos para a segurança/saúde humana e ambiental do uso das Nanopartículas e dos Retardantes de Chama nestes materiais.

O método *Taguchi*, conjuntamente com a Análise de Variância (ANOVA), foram usados para desenvolver os planos experimentais e otimizar as formulações dos materiais com cargas sugeridas pela revisão do estado da arte: Nanopartículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , submicropartículas de  $\text{SiO}_2$  e um Retardante de Chama à base de fósforo. No total, foram realizados 3 planos experimentais para o desenvolvimento das matrizes de Nanocompósitos poliméricos, e 1 para as seguintes formulações de Argamassas Poliméricas. Foi também analisado o efeito da incorporação de um agente acoplante de silano visando uma melhor interação entre a matriz e as adições.

De forma genérica o uso de adições nos Nanocompósitos levou a melhorias relativamente ao comportamento ao fogo, contudo originou decréscimos nas propriedades mecânicas. A adição de nano alumina foi a que teve menor impacto negativo nas grandezas mecânicas estudadas dos Nanocompósitos, além de se observar um potencial efeito sinérgico entre este tipo de Nanopartículas, o Retardante de Chama e o silano relativamente ao comportamento ao fogo. Nas formulações de Argamassas Poliméricas, a nano alumina contribuiu para ligeiras melhorias do comportamento mecânico, no entanto não conduziu aos benefícios esperados relativamente ao comportamento frente ao fogo. Contudo, o nano óxido de alumínio demonstrou potencial de desenvolver efeitos sinérgicos com os sistemas Retardante de Chama de fosfinatos, podendo levar a uma redução da quantidade de Retardante de Chama necessário para garantir a segurança ao fogo do produto final.

Várias metodologias de avaliação de risco semiquantitativas evidenciaram que a produção destes materiais possui um nível de risco médio. As metodologias quantitativas normalizadas alcançaram resultados similares, não tendo sido atingidos os valores limites de exposição. No entanto, deve-se ter em atenção que ainda não existe um consenso relativamente à toxicidade e perigosidade da utilização das Nanopartículas.

A exploração de efeitos sinérgicos, o uso de outras Nanopartículas e Retardantes de Chama, o aumento do tempo de mistura por ultrassons, o uso de outro equipamento de mistura e aplicação de vácuo, são linhas de investigação que devem ser seguidas, de forma a justificar o aumento de custos com o uso de Nanopartículas, reduzir as quantidades de Retardante de Chama e obter melhores propriedades do produto final. Paralelamente, os potenciais riscos humanos e ambientais deverão ser estudados cientificamente de forma a melhorar a regulamentação atual relativa à exposição de Nanopartículas.

**Palavras-chave:** nano óxidos, nanocompósitos, argamassa polimérica, reação ao fogo, comportamento mecânico, segurança.

---

## ABSTRACT

Polymer Concrete is a cementless concrete material formed by polymerizing a monomer with a mineral aggregate. Despite the several advantages of Polymer Concrete materials over conventional cement based concretes, these materials have limited applicability due to their susceptibility to high temperatures and poor performance against fire. The common approach to this issue is the use of fire-resistant resins or, more frequently, the incorporation of Flame Retardant systems, which leads to poorer mechanical performances in both cases. An alternative solution that is being investigated since the 60's is the incorporation of Nanoparticles for fire retardancy and thermal stability improvement of polymer composites. Until now, few studies have been performed on Polymer Concrete or Polymer Mortar modification with nano oxides. The present research work will contribute to fill this gap by developing and optimizing Polymer Mortar formulations with Nanocomposite matrix binders (modified with nano oxides), with improved fire behaviour. In addition, the possible impacts on human health and environmental safety rising from the use of Nanoparticles and Fire Retardant systems in these materials will be also approached.

The *Taguchi* and the Analysis of Variance (ANOVA) methods were used to develop the experimental plans and to optimize the Nanocomposite formulations with the fillers suggested by the state of the art review:  $\text{AlO}_3$  and  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nanoparticles,  $\text{SiO}_2$  submicron particles, and a phosphorus-based Fire Retardant. The effect of the incorporation of a silane coupling agent to improve the interaction between the matrix and the additions was also analysed. A total of 3 experimental plans were conducted to develop Nanocomposite matrixes, and 1 for the sequential Polymer Mortar formulations.

Generally, using additions in Nanocomposites formulations leads to improvements of the fire retardancy behaviour but degrades the mechanical properties. The trial formulation with nanoalumina addition showed the smallest negative impact on the mechanical properties; moreover, a potential synergistic effect between the nanoalumina and the Fire Retardant system and the silane coupling agent was observed in the fire retardancy behaviour of the final composites, leading a potential reduction on the use of phosphorus-based filler. In contrast, the addition of nanoalumina in the Polymer Mortar contributed to a slight improvement in the mechanical behaviour; however, it did not lead to the desired level of fire retardancy performance.

Several risk assessment semi-quantitative methodologies showed a medium risk level associated to the production of these materials. The standard quantitative methodologies arrived at similar results and the obtained values did not reach the exposure limits. However, the application of these quantitative methodologies to Nanoparticles still lacks consensus in what regards hazard and toxicity.

The exploitation of further synergistic effects, the application of other Nanoparticles and Fire Retardant fillers, the increase of ultrasound mixing time and the use of other mixing equipment or vacuum techniques are research lines that should be pursued to justify the increased costs of using Nanoparticles, reduce the amount of Fire Retardants and improve the final product properties. At the same time, the potential human and environmental risks should be scientifically studied in order to improve the current regulations associated to the Nanoparticle exposure.

**Keywords:** *nano oxides, nanocomposites, polymer mortar, fire reaction, mechanical behaviour, safety.*

---

## ÍNDICE

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Objetivos .....	3
1.3. Abordagem geral .....	4
1.4. Estrutura e organização .....	7
1.5. Referências .....	7
CAPÍTULO 2: ESTADO DE ARTE.....	11
2.1. Metodologia de pesquisa bibliográfica .....	11
2.2. Conhecimento Científico e Referenciais Técnicos .....	12
2.2.1. Fogo.....	12
2.2.1.1. <i>Elementos gerais sobre o fogo</i> .....	12
2.2.1.2. <i>Dados sobre o Mundo, Europa e Portugal</i> .....	12
2.2.2. Polímeros.....	13
2.2.3. Retardantes de chama .....	14
2.2.4. Nanocompósitos poliméricos.....	15
2.2.5. Betões e argamassas cimentícias com nanopartículas .....	19
2.2.6. Betões e argamassas poliméricas com nanopartículas .....	22
2.2.7. Potenciais impactos do uso das nanopartículas na segurança ocupacional.....	23
2.3. Referências .....	25
CAPÍTULO 3: METODOLOGIA .....	39
3.1. Desenho de experiências .....	39
3.1.1. Método <i>Taguchi</i> .....	39
3.1.2. ANOVA .....	40
3.2. Plano experimental .....	41
3.2.1. Caracterização das matérias-primas.....	41
3.2.1.1. <i>Resina</i> .....	41
3.2.1.2. <i>Sistema catalítico</i> .....	41
3.2.1.3. <i>Retardante de chama</i> .....	42

---

3.2.1.4.	<i>Nano e submicro partículas</i> .....	42
3.2.1.5.	<i>Agente acoplante de silano</i> .....	43
3.2.1.6.	<i>Agregados</i> .....	43
3.2.1.7.	<i>Desmoldante</i> .....	44
3.2.2.	<i>Formulações</i> .....	44
3.2.2.1.	<i>Definição dos planos experimentais</i> .....	44
3.2.2.2.	<i>1º Plano experimental para as formulações de nanocompósitos</i> .....	46
3.2.2.3.	<i>2º Plano experimental para as formulações de nanocompósitos</i> .....	47
3.2.2.4.	<i>3º Plano experimental para as formulações de nanocompósitos</i> .....	49
3.2.2.5.	<i>Plano experimental para as formulações de argamassa polimérica</i> .....	50
3.2.2.6.	<i>Processamento das formulações</i> .....	50
3.2.3.	<i>Procedimentos de ensaio</i> .....	55
3.2.3.1.	<i>Caraterização do comportamento ao fogo</i> .....	55
3.2.3.2.	<i>Caraterização mecânica e física</i> .....	59
3.2.3.3.	<i>Caracterização da morfologia</i> .....	64
3.3.	<i>Segurança ocupacional e ambiental</i> .....	65
3.3.1.	<i>Medidas Preventivas e de Controlo</i> .....	65
3.3.2.	<i>Métodos de avaliação de riscos</i> .....	68
3.3.2.1.	<i>French Agency for Food, Environmental and Occupational Health &amp; Safety</i> .....	69
3.3.2.2.	<i>Control Banding Nanotool</i> .....	71
3.3.2.3.	<i>Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL)</i> .....	72
3.3.2.4.	<i>Guidance Working Safely with Nanomaterials and Nanoproducts (GWSNN)</i> .....	74
3.3.2.5.	<i>Istituto Superiore per la Prevenzione e la Sicurezza del Lavoro (ISPESL)</i> .....	74
3.3.2.6.	<i>Precautionary Matrix for Synthetic Nanomaterials (PMSN)</i> .....	76
3.3.2.7.	<i>Stoffenmanager Nano</i> .....	76
3.3.2.8.	<i>Métodos quantitativos</i> .....	77
3.4.	<i>Referências</i> .....	81
CAPÍTULO 4: NANOCOMPÓSITOS.....		87
4.1.	<i>Introdução</i> .....	87

---

---

4.2.	1º Plano experimental .....	87
4.2.1.	Ensaios de caracterização do comportamento ao fogo .....	87
4.2.2.	Ensaios de caracterização mecânica/física .....	91
4.2.3.	Análise morfológica .....	94
4.2.4.	Análise e discussão .....	96
4.2.4.1.	<i>Efeito dos fatores no comportamento ao fogo</i> .....	96
4.2.4.2.	<i>Efeito dos fatores no comportamento mecânico/físico</i> .....	97
4.2.4.3.	<i>Conclusões parciais</i> .....	97
4.3.	2º Plano experimental .....	98
4.3.1.	Ensaios de caracterização do comportamento ao fogo .....	98
4.3.2.	Ensaios de caracterização mecânica/física .....	104
4.3.3.	Análise morfológica .....	109
4.3.4.	Análise e discussão .....	114
4.3.4.1.	<i>Efeito dos fatores no comportamento ao fogo</i> .....	115
4.3.4.2.	<i>Efeito dos fatores no comportamento mecânico/físico</i> .....	117
4.3.4.3.	<i>Conclusões parciais</i> .....	118
4.4.	3º Plano experimental .....	119
4.4.1.	Ensaios de caracterização do comportamento ao fogo .....	119
4.4.2.	Ensaios de caracterização mecânica/física .....	124
4.4.3.	Análise morfológica .....	128
4.4.4.	Análise e discussão .....	133
4.4.4.1.	<i>Efeito dos fatores no comportamento ao fogo</i> .....	133
4.4.4.2.	<i>Efeito dos fatores no comportamento mecânico/físico</i> .....	136
4.5.	Considerações finais .....	138
4.6.	Referências .....	139
CAPÍTULO 5: ARGAMASSAS POLIMÉRICAS .....		141
5.1.	Introdução .....	141
5.2.	Plano experimental .....	142
5.2.1.	Resultados .....	142

---

---

5.2.1.1.	<i>Ensaaios de caracterização do comportamento ao fogo.....</i>	142
5.2.1.2.	<i>Ensaaios de caracterização mecânica/física .....</i>	150
5.2.1.3.	<i>Análise morfológica.....</i>	154
5.2.2.	<i>Análise e discussão .....</i>	160
5.2.2.1.	<i>Efeito dos fatores no comportamento ao fogo .....</i>	160
5.2.2.2.	<i>Efeito dos fatores no comportamento mecânico/físico.....</i>	162
5.3.	<i>Considerações finais.....</i>	163
5.4.	<i>Referências .....</i>	165
CAPÍTULO 6: SEGURANÇA OCUPACIONAL.....		167
6.1.	<i>Introdução .....</i>	167
6.2.	<i>Resultados .....</i>	168
6.2.1.	<i>Métodos semiquantitativos .....</i>	168
6.2.2.	<i>Métodos quantitativos.....</i>	173
6.2.2.1.	<i>Resultados do dust trak monitor .....</i>	174
6.2.2.2.	<i>Resultados do contador de partículas.....</i>	177
6.2.2.3.	<i>Resultados do amostrador gravimétrico .....</i>	178
6.2.3.	<i>Análise e discussão .....</i>	183
6.3.	<i>Considerações finais.....</i>	187
6.3.	<i>Referências .....</i>	189
CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES .....		191
7.1.	<i>Sinopse .....</i>	191
7.2.	<i>Principais conclusões.....</i>	192
7.3.	<i>Trabalhos futuros.....</i>	194
7.4.	<i>Considerações finais.....</i>	195
7.5.	<i>Publicações.....</i>	196
ANEXOS .....		a
Anexo I – Resultados do ensaio de cone calorimétrico: Nanocompósitos.....		c
Anexo II – Resultados do ensaio de cone calorimétrico: Argamassas Poliméricas.....		q
Anexo III – Gráficos força/deslocamento obtidos no ensaio de compressão: Plano experimental de AP.....		gg

---



---

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Processo para o desenvolvimento e otimização de formulações de AP com NM .....	5
Figura 2 - Potenciais impactos da utilização de RC.....	15
Figura 3 - Metodologia típica de produção de nanocompósitos .....	18
Figura 4 - Ciclo de vida dos produtos com NM.....	25
Figura 5 - Principais passos para aplicação do método de <i>Taguchi</i> .....	40
Figura 6 - Propriedades morfológicas e granulométricas das submicropartículas de sílica .....	42
Figura 7 - Principais etapas do processamento dos nanocompósitos poliméricos do 3º plano experimental ...	52
Figura 8 - Principais etapas do processamento das argamassas poliméricas.....	54
Figura 9 - Ensaio de pequena chama: a) equipamento; b) imagem obtida durante um dos ensaios, e c) amostra de um dos provetes após o ensaio.....	57
Figura 10 - Ensaio UL-94: a) equipamento, e b) imagem obtida na realização de um dos ensaios.....	58
Figura 11 - Ensaio de cone calorimétrico: a) Preparação da amostra e b) imagem obtida na realização de um dos ensaios .....	59
Figura 12 - Equipamento e <i>set-up</i> usado no ensaio de flexão para NC.....	60
Figura 13 - Equipamento e <i>set-up</i> usado no ensaio de flexão para AP .....	61
Figura 14 - Equipamento e <i>set-up</i> usado no ensaio de compressão para AP .....	62
Figura 15 - Medição da dureza com um durómetro <i>Shore D</i> CEAST .....	62
Figura 16 - <i>Set-up</i> usado no ensaio de <i>Charpy</i> .....	63
Figura 17 - <i>Hotte</i> utilizada para a produção das formulações de NC.....	65
Figura 18 - Alguns EPI usados na produção de AP.....	66
Figura 19 - ANSES: Incremento no nível.....	70
Figura 20 - EPFL: Árvore de decisão .....	73
Figura 21 - Monitor de aerossóis Dust-trak TM modelo 8520.....	78
Figura 22 - Contador de partículas por condensação modelo TSI CPC 3007 .....	78
Figura 23 - Amostrador gravimétrico portátil Gilian 5000 - 5LPM.....	79
Figura 24 - Localização dos pontos de amostragem utilizados durante o processamento das AP (1 - <i>dust track monitor</i> , 2 - contador de partículas por condensação e 3 - amostrador gravimétrico portátil) .....	80
Figura 25 - Preparação dos filtros para analisar a sua eficiência de retenção de NP.....	81

---

Figura 26 - Aparência das amostras após o ensaio de pequena chama: 1º plano experimental de NC.....	88
Figura 27 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta do ensaio de pequena chama: 1º plano experimental de NC.....	90
Figura 28 - Gráficos tensão/deformação médios obtidos nos ensaios de flexão: 1º plano experimental de NC .....	92
Figura 29 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta dos ensaios mecânicos/físicos: 1º plano experimental de NC.....	93
Figura 30 - Aparência das amostras das formulações F5 (Mg5-0-3) e F6 (Mg5-0-9): 1º plano experimental de NC.....	94
Figura 31 - SEM e EDS numa amostra da formulação F6 (Mg5-0-9): 1º plano experimental de NC.....	95
Figura 32 - SEM das formulações F3/F11 (Mg0-15-3/Al0-15-3) e F4/F12 (Mg0-15-9/Al0-15-9): 1º plano experimental de NC.....	96
Figura 33 - SEM das formulações F13 (Al5-0-3) e F14 (Al5-0-9): 1º plano experimental de NC.....	96
Figura 34 - Aparência dos provetes das formulações sem silano após o ensaio de pequena chama: 2º plano experimental de NC.....	99
Figura 35 - Aparência dos provetes das formulações sem silano recuperados após o ensaio UL-94 e respetivas perdas de massa (%): 2º plano experimental de NC .....	100
Figura 36 - Aparência dos provetes das formulações com silano recuperados após o ensaio UL-94 e respetivas perdas de massa (%): 2º plano experimental de NC .....	100
Figura 37 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta do ensaio de pequena chama das amostras sem silano: 2º plano experimental de NC.....	102
Figura 38 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta do ensaio de UL-94: 2º plano experimental de NC.....	103
Figura 39 - Gráficos tensão/deformação médios obtidos nos ensaios de flexão das formulações sem silano: 2º plano experimental de NC .....	105
Figura 40 - Gráficos tensão/deformação médios obtidos nos ensaios de flexão das formulações com silano: 2º plano experimental de NC .....	105
Figura 41 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta dos ensaios mecânicos/físicos (formulações sem silano): 2º plano experimental de NC.....	107
Figura 42 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta dos ensaios mecânicos/físicos (formulações com silano): 2º plano experimental de NC .....	108
Figura 43 - SEM da amostra da formulação F4 (Al0-10-9): 2º plano experimental de NC .....	109
Figura 44 - SEM da amostra da formulação FS4 (Al0-10-9-S): 2º plano experimental de NC.....	110

---

---

Figura 45 - SEM duma amostra da formulação F6 (Al5-0-15): 2º plano experimental de NC .....	110
Figura 46 - EDS duma amostra da formulação F6 (Al5-0-15): 2º plano experimental de NC .....	111
Figura 47 - SEM e EDS de amostras das formulações F7 (Si0-15-15) e FS7(Si0-15-15-S): 2º plano experimental de NC .....	112
Figura 48 - SEM e EDS duma amostra da formulação F8 (Si5-0-9): 2º plano experimental de NC.....	113
Figura 49 - SEM duma amostra da formulação F9 (Si5-10-3): 2º plano experimental de NC .....	113
Figura 50 - Análise das propriedades genéricas das formulações sem silano: 2º plano experimental de NC.	115
Figura 51 - Análise das propriedades genéricas das formulações com silano: 2º plano experimental de NC	115
Figura 52 - Variação da taxa de libertação de calor no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: 3º plano experimental de NC .....	120
Figura 53 - Variação da taxa de libertação de calor no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: 3º plano experimental de NC .....	121
Figura 54 - Provetes das diferentes formulações sem e com silano, antes e após o ensaio de cone calorimétrico: 3º plano experimental de NC.....	121
Figura 55 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta do ensaio de cone calorimétrico (formulações sem silano): 3º plano experimental de NC .....	123
Figura 56 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta do ensaio de cone calorimétrico (formulações com silano): 3º plano experimental de NC.....	124
Figura 57 - Gráficos tensão/deformação médios obtidos nos ensaios de flexão das formulações sem silano: 3º plano experimental de NC .....	125
Figura 58 - Gráficos tensão/deformação médios obtidos nos ensaios de flexão das formulações com silano: 3º plano experimental de NC .....	126
Figura 59 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta dos ensaios mecânicos/físicos (formulações sem silano): 3º plano experimental de NC .....	127
Figura 60 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta dos ensaios mecânicos/físicos (formulações com silano): 3º plano experimental de NC .....	127
Figura 61 - SEM e EDS duma amostra da formulação F2 (Al0-15-60) e da FS2(Al0-15-60-S): 3º plano experimental de NC.....	128
Figura 62 - SEM de amostras das formulações F3 (Al2,5-0-60) e FS3 (Al2,5-0-60-S): 3º plano experimental de NC.....	129
Figura 63 - SEM e EDS duma amostra da formulação F4 (Al2,5-15-60): 3º plano experimental de NC .....	130
Figura 64 - SEM duma amostra da formulação FS4 (Al2,5-15-60-S): 3º plano experimental de NC.....	130

---

---

Figura 65 - SEM e EDS de amostras dos resíduos da formulação F2 (A10-15-60) após o ensaio de cone calorimétrico: 3º plano experimental de NC.....	131
Figura 66 - SEM e EDS de amostras dos resíduos da formulação FS3 (A12,5-0-60-S) após o ensaio calorimétrico: 3º plano experimental de NC.....	132
Figura 67 - SEM e EDS de amostras dos resíduos da formulação F4 (A12,5-15-60) após o ensaio de cone calorimétrico: 3º plano experimental de NC.....	133
Figura 68 - Variação da taxa de libertação de calor no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de AP .....	143
Figura 69 - Variação da taxa de libertação de calor no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de AP .....	144
Figura 70 - Provetes das diferentes formulações, antes e após o ensaio de cone calorimétrico (sem silano): Plano experimental de AP .....	145
Figura 71 - Provetes das diferentes formulações, antes e após o ensaio de cone calorimétrico (com silano): Plano experimental de AP .....	146
Figura 72 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta do ensaio de cone calorimétrico: Plano experimental de AP (sem silano).....	148
Figura 73 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta do ensaio de cone calorimétrico: Plano experimental de AP (com silano) .....	149
Figura 74 - Gráficos tensão/deformação médios obtidos no ensaio de flexão: Plano experimental de AP ....	150
Figura 75 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta dos ensaios mecânicos/físicos: Plano experimental de AP (sem silano).....	152
Figura 76 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta dos ensaios mecânicos/físicos: Plano experimental de AP (com silano) .....	153
Figura 77 - SEM duma amostra da formulação F1 (AP-A10-0-60): Plano experimental de AP .....	154
Figura 78 - SEM duma amostra da formulação F1S (AP-A10-0-60-S): Plano experimental de AP.....	154
Figura79 - SEM duma amostra da formulação F2 (AP-A10-15-60): Plano experimental de AP .....	155
Figura 80 - SEM e EDS duma amostra da formulação F2 (AP-A10-15-60): Plano experimental de AP .....	155
Figura 81 - SEM duma amostra da formulação F2S (AP-A10-15-60-S): Plano experimental de AP.....	155
Figura 82 - SEM de amostras da formulação F3 (AP-A12,5-0-60): Plano experimental de AP.....	156
Figura 83 - SEM de amostras da formulação F3S (AP-A12,5-0-60-S): Plano experimental de AP .....	156
Figura 84 - SEM duma amostra da formulação F4 (AP-A12,5-15-60): Plano experimental de AP .....	156
Figura 85 - SEM duma amostra da formulação F4S (AP-A12,5-15-60-S): Plano experimental de AP.....	157

---

---

Figura 86 - SEM dos resíduos da formulação F2 (AP-A10-15-60) após o ensaio calorimétrico: Plano experimental de AP .....	157
Figura 87 - SEM e EDS dos resíduos da formulação F2 (AP-A10-15-60) após o ensaio calorimétrico: Plano experimental de AP .....	158
Figura 88 - SEM dos resíduos da formulação F3 (AP-A12,5-0-60) após o ensaio calorimétrico: Plano experimental de AP .....	158
Figura 89 - SEM e EDS dos resíduos da formulação F3 (AP-A12,5-0-60) após o ensaio calorimétrico: Plano experimental de AP .....	159
Figura 90 - SEM dos resíduos da formulação F3S (AP-A12,5-0-60-S) após o ensaio calorimétrico: Plano experimental de AP .....	159
Figura 91 - SEM dos resíduos da formulação F4S (AP-A12,5-15-60-S) após o ensaio calorimétrico: Plano experimental de AP .....	159
Figura 92 - Localização e planta do laboratório de AP .....	173
Figura 93 - Gráfico resultante da medição de poeiras com o <i>dust track monitor</i> durante 8h sem produção ..	175
Figura 94 - Gráficos resultantes das medições de poeiras com o <i>dust track monitor</i> durante a produção das AP sem silano.....	175
Figura 95 - Gráficos resultantes das medições de poeiras com o <i>dust track monitor</i> durante a produção das AP com silano .....	176
Figura 96 - Gráficos resultantes das medições com o contador de partículas durante a produção das AP sem silano.....	178
Figura 97 - SEM realizadas ao filtro de quartzo de controlo .....	179
Figura 98 - SEM realizada ao filtro de quartzo que realizou a amostragem durante a produção da AP F4 ...	179
Figura 99 - SEM e EDS realizadas ao filtro de quartzo que realizou a amostragem durante a produção da AP F4 .....	180
Figura 100 - SEM realizada ao filtro de membrana de éster de celulose de controlo .....	181
Figura 101 - SEM realizada ao filtro de membrana de éster de celulose exposto à solução de nanoalumina	181
Figura 102 - SEM e EDS realizada ao filtro de membrana de éster de celulose de controlo .....	182
Figura 103 - SEM e EDS realizada ao filtro de membrana de éster de celulose exposto à solução de nanoalumina .....	182
Figura 104 - SEM ao filtro de quartzo exposto à solução de nanoalumina .....	182
Figura 105 - SEM e EDS realizada ao filtro de quartzo exposto à solução de nanoalumina.....	183
Figura 106 - Comparação das medições realizadas com o <i>dust trak monitor</i> e o contador de partículas .....	186

---

---

Figura 107 - Propriedades vs Custos das formulações de AP .....	193
Figura A.108 - Variação da perda total de massa no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de NC .....	d
Figura A.109 - Variação da área específica de extinção no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de NC .....	e
Figura A.110 - Variação da taxa de libertação de monóxido no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de NC .....	f
Figura A.111 - Variação da taxa de libertação de dióxido de carbono no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de NC .....	g
Figura A.112 - Variação do calor específico de combustão no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de NC .....	h
Figura A.113 - Variação da libertação de calor total no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de NC .....	i
Figura A.114 - Variação da taxa de libertação de calor no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de NC .....	j
Figura A.115 - Variação da perda total de massa no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de NC .....	k
Figura A.116 - Variação da área específica de extinção no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de NC .....	l
Figura A.117 - Variação da taxa de libertação de monóxido no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de NC .....	m
Figura A.118 - Variação da taxa de libertação de dióxido de carbono no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de NC .....	n
Figura A.119 - Variação do calor específico de combustão no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de NC .....	o
Figura A.120 - Variação da libertação de calor total no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de NC .....	p
Figura A.121 - Variação da perda total de massa no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de AP .....	r
Figura A.122 - Variação da área específica de extinção no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de AP .....	s
Figura A.123 - Variação da taxa de libertação de monóxido no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de AP .....	t

---

---

Figura A.124 - Variação da taxa de libertação de dióxido de carbono no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de AP .....	u
Figura A.125 - Variação do calor específico de combustão no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de AP .....	v
Figura A.126 - Variação da libertação de calor total no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de AP .....	w
Figura A.127 - Variação da taxa de libertação de calor no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de AP .....	x
Figura A.128 - Variação da perda total de massa no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de AP .....	y
Figura A.129 - Variação da área específica de extinção no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de AP .....	z
Figura A.130 - Variação da taxa de libertação de monóxido no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de AP .....	aa
Figura A.131 - Variação da taxa de libertação de dióxido de carbono no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de AP .....	bb
Figura A.132 - Variação do calor específico de combustão no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de AP .....	cc
Figura A.133 - Variação da libertação de calor total no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de AP .....	dd
Figura A.134 - Variação da taxa de libertação de calor no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de AP .....	ee
Figura A.135 - Gráficos força/deslocamento obtidos no ensaio de compressão: Plano experimental de AP s/silano .....	gg
Figura A.136 - Gráficos força/deslocamento obtidos no ensaio de compressão: Plano experimental de AP c/silano .....	hh

---



---

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Critérios de inclusão e exclusão estabelecidos para a seleção dos documentos .....	12
Tabela 2 - Alterações na resina poliéster insaturado provocadas pela inserção de nano óxidos .....	16
Tabela 3 - Alterações na resina epoxídica provocadas pela inserção de nano óxidos .....	17
Tabela 4 - Alterações nos materiais cimentícios provocadas pela inserção de nano óxidos .....	20
Tabela 5 - Resumo dos resultados da investigação de Ali Nazari - Variação relativa das propriedades comparativamente às formulações de controlo sem adição de NP.....	22
Tabela 6 - Efeito dos nano óxidos nos betões/argamassas poliméricas com resinas epoxídicas .....	23
Tabela 7 - Potenciais impactos dos nano óxidos na saúde e segurança .....	24
Tabela 8 - Características da resina AROPOL FS 3992 curada.....	41
Tabela 9 - Propriedades do sistema catalítico.....	42
Tabela 10 - Características do retardante de chama EXOLIT OP 1240.....	42
Tabela 11 - Características físicas das partículas.....	43
Tabela 12 - Características do agente acoplante de silano XIAMETER® OFS-6032 .....	43
Tabela 13 - Características físicas, químicas e granulometria da Areia SP <sub>55</sub> .....	44
Tabela 14 - Características do desmoldante QZ 13 .....	44
Tabela 15 - Resumo dos planos experimentais.....	45
Tabela 16 - 1º Plano Experimental: Formulações resultantes do Fatorial completo ( $2^4$ ) .....	47
Tabela 17 - 2º Plano experimental: Formulações resultantes da matriz ortogonal de <i>Taguchi</i> L9 ( $3^4$ ) .....	48
Tabela 18 - 3º Plano experimental: Formulações resultantes do Fatorial completo ( $2^2$ ).....	49
Tabela 19 - Plano Experimental das AP: Formulações resultantes do Fatorial completo ( $2^2$ ) .....	50
Tabela 20 - Critérios de classificação do teste UL-94 .....	58
Tabela 21 - Informação considerada para a seleção dos filtros para as máscaras de proteção .....	67
Tabela 22 - Principais parâmetros dos métodos de avaliação de risco semiquantitativos para NM.....	68
Tabela 23 - ANSES: Níveis de risco .....	69
Tabela 24 - ANSES: Bandas de exposição.....	70
Tabela 25 - ANSES: Níveis de controlo.....	71
Tabela 26 - CB <i>Nanotool</i> : Fatores de análise .....	71
Tabela 27 - CB <i>Nanotool</i> : Matriz.....	72
Tabela 28 - GWSNN: Matriz .....	74

---

Tabela 29 - ISPEL: Fatores de análise .....	75
Tabela 30 - Resultados do ensaio de pequena chama: 1º plano experimental de NC.....	88
Tabela 31 - Resultados da ANOVA para o ensaio de pequena chama: 1º plano experimental de NC .....	89
Tabela 32 - Formulações ótimas em função dos parâmetros de resposta do ensaio de pequena chama: 1º plano experimental de NC.....	91
Tabela 33 - Resultados dos ensaios mecânicos/físicos: 1º plano experimental de NC.....	91
Tabela 34 - Resultados da ANOVA para os ensaios mecânicos/físicos: 1º plano experimental de NC .....	92
Tabela 35 - Formulações ótimas em função dos parâmetros de resposta dos ensaios mecânicos/físicos: 1º plano experimental de NC.....	94
Tabela 36 - Resultados do ensaio de pequena chama das formulações sem silano: 2º plano experimental de NC .....	98
Tabela 37 - Resultados do ensaio UL-94 das formulações sem silano: 2º plano experimental de NC .....	99
Tabela 38 - Resultados do ensaio UL-94 das formulações com silano: 2º plano experimental de NC .....	99
Tabela 39 - Resultados da ANOVA para o ensaio de pequena chama: 2º plano experimental de NC .....	101
Tabela 40 - Resultados da ANOVA para o ensaio UL-94: 2º plano experimental de NC .....	101
Tabela 41 - Formulações ótimas em função dos parâmetros de resposta obtidos nos ensaios de comportamento ao fogo: 2º plano experimental de NC.....	104
Tabela 42 - Resultados dos ensaios mecânicos/físicos para as formulações sem silano: 2º plano experimental dos NC .....	104
Tabela 43 - Resultados dos ensaios mecânicos/físicos para as formulações com silano: 2º plano experimental de NC .....	105
Tabela 44 - Resultados da ANOVA para os ensaios mecânicos/físicos: 2º plano experimental de NC .....	106
Tabela 45 - Formulações ótimas em função dos parâmetros de resposta obtidos nos ensaios mecânicos/físicos: 2º plano experimental de NC.....	109
Tabela 46 - Resultados dos ensaios de cone calorimétrico das formulações sem e com silano: 3º plano experimental de NC.....	120
Tabela 47 - Resultados da ANOVA para o ensaio de cone calorimétrico relativo às formulações sem silano: 3º plano experimental de NC .....	122
Tabela 48 - Resultados da ANOVA para o ensaio de cone calorimétrico relativo às formulações com silano: 3º plano experimental de NC .....	122
Tabela 49 - Resultados dos ensaios mecânicos/físicos: 3º plano experimental de NC.....	125

---

---

Tabela 50 - Resultados da ANOVA para os ensaios mecânicos/físicos relativo às formulações com e sem silano: 3º plano experimental de NC.....	126
Tabela 51 - Variação relativa das propriedades de reação ao fogo .....	135
Tabela 52 - Impacto nas propriedades mecânicas/físicas .....	138
Tabela 53 - Resumo dos resultados dos ensaios de cone calorimétrico das AP .....	142
Tabela 54 - Resultados da ANOVA para o ensaio de cone calorimétrico: Plano experimental de AP (sem silano) .....	147
Tabela 55 - Resultados da ANOVA para o ensaio de cone calorimétrico: Plano experimental de AP (com silano).....	147
Tabela 56 - Resumo dos resultados dos ensaios mecânicos/físicos: Plano Experimental das AP .....	150
Tabela 57 - Resultados da ANOVA para os ensaios mecânicos/físicos: Plano experimental das AP (sem silano) .....	151
Tabela 58 - Resultados da ANOVA para os ensaios mecânicos/físicos: Plano experimental das AP (com silano) .....	151
Tabela 59 - Variação relativa das propriedades de reação ao fogo .....	160
Tabela 60 - Variação relativa das propriedades mecânicas/físicas .....	162
Tabela 61 - Custos das matérias-primas base usadas na produção das AP .....	164
Tabela 62 - Avaliação de riscos: ANSES .....	169
Tabela 63 - Avaliação de riscos: CB Nanotool.....	169
Tabela 64 - Avaliação de riscos: EPFL .....	170
Tabela 65 - Avaliação de riscos: GWSNN .....	170
Tabela 66 - Avaliação de riscos: ISPESL.....	170
Tabela 67 - Avaliação de riscos: PMSN.....	171
Tabela 68 - Avaliação de riscos: Stoffenmanager Nano .....	172
Tabela 69 - Medições das poeiras obtidas durante a produção das AP com o <i>dust track monitor</i> .....	176
Tabela 70 - Medições obtidas durante a produção das AP com o contador de partículas .....	177
Tabela 71 - Resultados obtidos com o amostrador gravimétrico com o filtro de membrana de éster de celulose .....	179
Tabela 72 - Sumário das avaliações de risco semiquantitativas.....	184
Tabela A.73 - Resumo dos resultados dos ensaios de cone calorimétrico dos NC .....	c
Tabela A.74 - Resumo dos resultados dos ensaios de cone calorimétrico dos AP .....	q

---

---

---

## GLOSSÁRIO

**Aerossol** - Suspensão de partículas sólidas ou líquidas num gás meta-estável; as partículas normalmente têm dimensões na faixa de 1 nm a 100 nm de diâmetro (BSI, 2011).

**Agente químico** - Qualquer elemento ou composto químico, só ou em misturas, quer se apresente no seu estado natural, quer seja produzido, utilizado ou libertado, inclusivamente libertado como resíduo, por uma atividade laboral, quer seja ou não produzido intencionalmente ou comercializado (Decreto-Lei n.º 290/2001).

**Aglomerado** - Grupo de partículas unidas por forças relativamente fracas, incluindo as forças de *Van der Waals*, forças eletrostáticas e de tensão superficial. Agregados fortemente ligados. Grupo de partículas fortemente associadas que não podem ser facilmente redispersas por meios mecânicos (BSI, 2005; CE, 2011).

**Agregado** - Partículas heterogêneas cujos vários componentes não são facilmente separados. Conjunto de partículas primárias que exibem um comportamento identificável coletivo. Grupo fracamente associado de partículas que podem ser redispersas por meios mecânicos (BSI, 2005; CE, 2011).

**Argamassa polimérica** - Material compósito constituído apenas por resina e areia (ACI, 2009).

**Betão polimérico** - Material compósito, em que os agregados são ligados exclusivamente através de uma matriz polimérica (ACI, 2009).

**Biota** - Conjunto de todos seres vivos de um determinado ambiente (Som *et al.*, 2010, 2011).

**Carga de incêndio** - Quantidade de calor suscetível de ser libertada pela combustão completa da totalidade de elementos contidos num espaço, incluindo o revestimento das paredes, divisórias, pavimentos e tetos (Portaria n.º 1532/2008).

**Compósito** - Combinação de dois ou mais componentes (usualmente reforço e matriz ligante), em que cada um dos constituintes ou fases mantém a sua identidade, sendo fisicamente distinguíveis, mas cujas propriedades do conjunto não são alcançáveis pela simples soma ponderada das propriedades de cada um dos constituintes (Chung, 2000).

---

**Contaminante/poluinte do ar** - Toda a substância emitida para a atmosfera, seja devida a atividade humana ou por processos naturais, que prejudique o Homem ou o ambiente (BSI, 2011).

**Exposição (por inalação)** - Situação na qual uma pessoa inala um agente químico ou biológico, que se encontra no ar (Decreto-Lei n.º 290/2001).

**Fumo** - Nuvem de partículas em suspensão, incluindo nanopartículas de baixa volatilidade, resultantes da condensação de vapores de químicos ou de reações físicas (BSI, 2011).

**Iniciadores (catalisadores)** - No contexto dos materiais poliméricos, são agentes químicos que desencadeiam a reação de polimerização através da sua decomposição em radicais livres que promovem a ligação química entre os monómeros dando início ao processo de crescimento das cadeias poliméricas (ACI, 2009).

**Material nano-estruturado** - Material que tem uma nanoestrutura interna ou uma superficial (BSI, 2011).

**Nanocompósito** - Estrutura multifásica em que pelo menos uma das fases tem pelo menos uma dimensão a uma escala nanométrica (BSI, 2011).

**Nanoescala** - Escala de comprimento aplicável a nanotecnologia (gama de 1-100 nm) (BSI, 2011).

**Nanomaterial** - Material com qualquer dimensão externa na escala nanométrica ou que tem uma estrutura interna ou superficial a uma nanoescala (CE, 2011).

**Nanopartículas** - Partículas com uma ou mais dimensões na escala nanométrica (BSI, 2011).

**Nanotecnologia** - *Design*, caracterização, produção e aplicação de estruturas, dispositivos e sistemas por forma controlar a dimensão dos materiais à escala nanométrica (BSI, 2011).

**Partículas primárias** - Partículas correspondentes à menor subdivisão identificável num sistema de partículas. Partículas introduzidas no ar numa forma sólida, líquida, ou formadas através de nucleação na fase de vapor (BSI, 2011).

---

**Partículas secundárias** - Partículas formadas através da agregação ou aglomeração das partículas primárias. Partículas formadas através de reações químicas na fase gasosa (BSI, 2011).

**Partículas ultrafinas** - Partículas geradas espontaneamente por fontes de combustão (ex.: motores dos veículos) constituídas fundamentalmente por partículas carbonosas possuindo dimensões entre 1 e 100 nm (nanopartículas produzidas involuntariamente) (BSI, 2011).

**Polimerização** - Nome da reação através da qual os monómeros ligam-se uns aos outros para formar as longas cadeias poliméricas. A polimerização pode ocorrer com a aplicação de energia ou somente através da presença de um agente de cura, dependendo da natureza química do monómero. Os agentes de cura podem ser constituídos por um sistema catalisador, que normalmente compreende um iniciador e (ou) um promotor, ou um endurecedor, como no caso das resinas epoxídicas (ACI, 2009).

**Polímero** - Macromolécula formada a partir de unidades estruturais menores, os monómeros. É uma palavra proveniente do grego ‘poli’ (muitos) e ‘mero’ (parte). O termo "polímero" é assim entendido como algo composto pela repetição de muitas unidades (poli) de um tipo de composto químico (mero) (ACI, 2009).

**Promotores (ativadores ou aceleradores)** - No contexto dos materiais poliméricos, são agentes químicos, que na presença de iniciadores, permitem que a reação de polimerização se processe à temperatura ambiente (ACI, 2009).

**Reação ao fogo** - Resposta de um material ou produto ao contribuir pela sua própria decomposição para o início e o desenvolvimento de um incêndio, avaliada com base num conjunto de ensaios normalizados (Portaria n.º 1532/2008).

**Resistência ao fogo** - Propriedade de um elemento de construção ou de outros componentes de um edifício, de conservar, durante um determinado período de tempo, a estabilidade e/ou a estanqueidade e/ou o isolamento térmico e/ou a resistência mecânica e/ou qualquer outra função específica para o qual foi concebido, quando sujeito ao processo de aquecimento resultante de um incêndio (Portaria n.º 1532/2008).

**Retardante de chama** - Substância que auxilia a retardar ou impedir combustão (Mouritz and Gibson, 2006).

**Segurança ocupacional**- É uma área multidisciplinar relacionada com a segurança, saúde e qualidade de vida das pessoas no seu local de trabalho (Miguel, 2014).

---

**Substâncias Irritantes** - Substâncias e preparações não corrosivas que, em contacto direto, prolongado ou repetido com a pele ou com as mucosas podem provocar uma reação inflamatória (Bagatin and Costa, 2006).

**Substâncias Tóxicas** - Substâncias ou preparações que podem causar a morte ou risco de afeções agudas ou crónicas (Stahlmann and Horvath, 2015).

---

ACI 548.1R-09, 2009. Guide for the Use of Polymers in Concrete. ACI Committee 548, American Concrete Institute.

Bagatin, E., Costa, E.A., 2006. Doenças das vias aéreas superiores. *Brazilian Journal of Pulmonology* 32, S17-S26.

BSI PAS 71: 2011. Vocabulary. Nanoparticles. BSI, British Standards Institution.

CE, 2011. L 275/38 - Recomendação da Comissão de 18 de outubro de 2011 sobre a definição de nanomaterial. CE, Comissão Europeia.

Chung, D.D.L., 2000. Composite Materials. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. John Wiley & Sons, Inc.

Decreto-Lei n.º 290/2001. D.R. I Série-A. 266(16-11-2001) 7330.

Miguel, A.S.S.R., 2014. Manual de higiene e segurança do trabalho. Porto Editora.

Mouritz, A.P., Gibson, A.G., 2006. Fire Properties of Polymer Composite Materials. Gladwell, G.M.L. (Ed.), Springer, The Netherlands.

Portaria n.º 1532/2008. D.R. 1.ª série 250(08-12-29) 9050.

Som, C., Berges, M., Chaudhry, Q., Dusinska, M., Fernandes, T.F., Olsen, S.I., Nowack, B., 2010. The importance of life cycle concepts for the development of safe nanoproducts. *Toxicology* 269, 160-169.

Som, C., Wick, P., Krug, H., Nowack, B., 2011. Environmental and health effects of nanomaterials in nanotextiles and façade coatings. *Environment International* 37, 1131-1142.

Stahlmann, R., Horvath, A., 2015. Risks, risk assessment and risk competence in toxicology. *GMS German Medical Science* 13, Doc09.

---



---

## **SIGLAS/ABREVIATURAS**

**ACI** - *American Concrete Institute*

**ADN** - Ácido desoxirribonucleico

**ANOVA** - Análise de variância

**AP** - Argamassa polimérica

**ASTM** - *American Society for Testing and Materials*

**BP** - Betão polimérico

**BSI** - *British Standards Institution*

**CAS** - *Chemical Abstracts Service*

**CP** - Valor limite para exposição de curto prazo

**COSHH** - *Control of Substances Hazardous to Health*

**DoE** - Desenho de Experiências (*Design of Experiments*)

**EPI** - Equipamento de Proteção Individual

**EDS** - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

**IPVS** - Imediatamente Perigoso para a Vida e para a Saúde

---

**ISO** - *International Organization for Standardization*

**MP** - Micropartícula(s)

**NIOSH** - *The National Institute for Occupational Safety and Health*

**NC** - Nanocompósito(s)

**NM** - Nanomaterial(ais)

**NP** - Nanopartícula(s)

**OSHA** - *European Agency for Safety and Health at Work*

**RC** - Retardante de Chama

**REACH** - *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*

**SEM** - Microscopia Electrónica por Varrimento (*Scanning Electron Microscopy*)

**VGP** - Variação Global Ponderada

**VLE-MP** - Valor Limite de Exposição/Média Ponderada

**VLE** - Valor Limite de Exposição

## CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

Os materiais de betão polimérico (BP) têm propriedades mecânicas, de resistência química e de durabilidade bastante elevadas comparativamente aos betões convencionais de cimento Portland, contudo são mais suscetíveis às altas temperaturas e aos fenómenos de fluência, e exibem um comportamento deficiente frente ao fogo. A abordagem comum para a resolução deste problema consiste no uso de resinas ignífugas e/ou na incorporação de sistemas retardantes de chama (RC). Contudo, estas soluções geralmente acarretam decréscimos significativos das propriedades mecânicas do produto final. Uma outra solução, relativamente emergente, consiste na utilização de RC à escala nano. Os nanomateriais (NM) já têm sido utilizados com sucesso, como cargas, em materiais poliméricos com vista à melhoria do comportamento térmico; no entanto, até à data, poucos são os trabalhos que versam sobre a utilização dos mesmos em materiais de BP. Este estudo de investigação pretende colmatar e contribuir para preencher essa lacuna, ao desenvolver um novo material de argamassa polimérica (AP) de matriz nanocompósita, de desempenho melhorado frente ao fogo e às altas temperaturas, além de analisar os possíveis impactos para a segurança humana associados ao uso dos NM e RC. Para alcançar o objetivo principal, o trabalho de investigação foi dividido em 4 fases: a) Estado da Arte; b) Otimização de processos de produção de nanocompósitos poliméricos; c) Otimização de processos de produção de AP com matriz nanocompósita; e d) Caracterização e considerações finais. Paralelamente a cada uma das fases, e transversalmente ao estudo na sua globalidade, foi efetuada uma análise da segurança relativa ao desenvolvimento dos NC e das AP com NM.

### 1.1. Enquadramento

O betão de cimento Portland é um material de construção amplamente usado, contudo possui fraca durabilidade sob algumas condições de serviço e uma resistência à tração/flexão relativamente baixa. A necessidade de um material de construção simultaneamente com elevada durabilidade e resistência mecânica impulsionou, nas décadas de 50-60, o desenvolvimento de um material compósito relativamente “novo”, o betão polimérico (BP) (Ribeiro, 2006). O BP é um betão sem ligante cimentício formado pela polimerização de um monómero ou pré-polímero no seio de agregados minerais. Os materiais de BP possuem, de forma geral, uma elevada resistência mecânica, excelente resistência química e durabilidade, baixíssima permeabilidade, boa adesão à maior parte dos substratos, tempos de cura extremamente curtos com rápido desenvolvimento das resistências finais, grande capacidade de absorção de energia e de isolamento elétrico, e uma maior facilidade de moldação, “texturização” e coloração. São materiais bastante competitivos, nomeadamente nas aplicações em que os fatores durabilidade e/ou elevada resistência mecânica sejam parâmetros de forte peso ponderativo, nas quais o custo superior inicial do material é compensado pelas mais-valias do seu desempenho a curto e a longo prazo (infra-estruturas offshore, infra-estruturas marítimas e rodoviárias; sistemas de drenagem e/ou condução de fluidos agressivos; reservatórios e tanques de armazenagem para substâncias corrosivas ou perigosas; elemento de reparação, reforço e proteção de estruturas) (Fowler, 1999; Ribeiro, 2006).

Apesar das suas excelentes propriedades, os materiais de BP apresentam algumas limitações que restringem o seu campo de aplicação. A alta suscetibilidade às altas temperaturas e aos fenómenos de fluência, derivada do carácter viscoelástico da matriz, e acima de tudo, o seu comportamento deficiente frente ao fogo são fatores que impedem um uso mais alargado destes materiais (Tavares *et al.*, 2002; Ribeiro *et al.*, 2004; Ribeiro, 2006; Ribeiro *et al.*, 2008).

Os materiais poliméricos, nas últimas décadas, têm vindo a substituir a madeira, o vidro e o metal nas áreas edificadas. Na sequência disso tem-se verificado que os incêndios são cada vez mais “quentes” e que se propagam muito mais rapidamente nos edifícios do que anteriormente à generalização da sua utilização (Rakotomalala *et al.*, 2010; Rosato, 2012). O tempo médio de evacuação em segurança dos edifícios era em 1975 de 17 minutos, e atualmente, esse valor é de apenas 3 minutos. Este facto é parcialmente atribuído à carga de incêndio associada aos materiais poliméricos existentes nos edifícios (materiais de construção, mobiliário e produtos de consumo) (Rakotomalala *et al.*, 2010; Rosato, 2012).

A abordagem comum para a resolução deste problema é o uso de resinas resistentes ao fogo ou ignífugas que apresentam desempenhos mecânicos mais fracos ou, mais frequentemente, a incorporação de sistemas retardantes de chama (RC). No entanto, os RC tradicionais requerem grandes quantidades de carga para obter níveis eficazes de retardação do fogo e geralmente, provocam uma redução significativa das propriedades mecânicas do microcompósito final, tendo ainda um efeito deletério na sua trabalhabilidade e processamento. Uma potencial solução para controlar a flamabilidade da matriz sem comprometer a sua resistência mecânica passará pela sua modificação com RC à escala nano, dando origem a matrizes nanocompósitas. As nanopartículas (NP), devido à sua elevada superfície específica e ao facto de as suas dimensões serem da mesma ordem de grandeza da dos monómeros, reduzem a mobilidade das cadeias poliméricas, conduzindo a alterações significativas em termos físicos e mecânicos. Entre essas alterações, em função do binómio polímero-nanopartícula, a literatura relevante destaca: melhoria considerável das propriedades mecânicas, aumento da tenacidade e rigidez, aumento da estabilidade térmica e um comportamento frente ao fogo francamente melhorado (Mouritz and Gibson, 2006; Manias *et al.*, 2006; Bourbigot and Duquesne, 2006; Pereira *et al.*, 2009; Ribeiro *et al.*, 2010, 2013; Wang *et al.*, 2010). Desde os anos 60 que as NP têm sido investigadas nos processos de retardação do fogo e de melhoria da estabilidade térmica dos compósitos poliméricos. Mas foi somente após uma equipa de investigação da Toyota ter descoberto que a adição de nanoargilas à poliamida-6 conduzia a um acréscimo das propriedades mecânicas e a significativos aumentos da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) que esta área recebeu a devida atenção por parte da comunidade científica (Kojima *et al.*, 1993; Usuki *et al.*, 1993; Bourbigot and Duquesne, 2006). Pelo estado de arte à data verifica-se que existem fortes indícios de que as NP são a base para os novos sistemas de RC para polímeros e materiais compósitos. Sendo assim, é razoável esperar que iguais ou semelhantes propriedades poderão ser exibidas pelos materiais de BP que utilizem esses polímeros nano-modificados como matrizes ligantes.

A maior parte dos trabalhos de investigação sobre estabilidade térmica e comportamento ao fogo de polímeros têm sido realizados com nanoargilas e nanotubos de carbono (Mouritz and Gibson, 2006; Bourbigot and Duquesne, 2007; Manias *et al.*, 2006; Beyer, 2006; Kiliaris and Papaspyrides, 2010). Outras NP que têm mostrado efeitos promissores na degradação térmica dos polímeros são os nano óxidos (Laachachi *et al.*, 2006, 2009; Zou *et al.*, 2008). Efeitos sinérgicos entre nano óxidos metálicos e aditivos convencionais RC também já foram observados (Laachachi *et al.*, 2007; Ribeiro *et al.*, 2010) e os resultados obtidos indicam que esta via poderá ser bastante promissora.

Até à data, poucos foram os trabalhos desenvolvidos sobre o potencial efeito da modificação dos BP ou das argamassas poliméricas (AP) com nanomateriais (Gunasekaran, 2007; Jo *et al.*, 2008), especialmente com o uso de nano óxidos (Ribeiro *et al.*, 2010, 2013; Reis *et al.*, 2011a, 2011b).

No entanto, o aparecimento de novas tecnologias é normalmente associado a novos fatores de risco ambientais e humanos (Beaulieu, 2009). O uso NP pode levar a situações de exposição por parte dos trabalhadores e dos consumidores finais. Os estudos toxicológicos completos sobre os nanomateriais (NM) ainda são relativamente escassos, visto que a relação entre as propriedades dos materiais e a toxicidade é complexa e difícil de se entender devido às suas interações com os organismos vivos (Soto *et al.*, 2007; Djuricic *et al.*, 2015). Assim, com o rápido crescimento da nanotecnologia, investigadores, produtores, reguladores e consumidores estão cada vez mais preocupados com os potenciais impactos na segurança humana e ambiental dos produtos associados a esta nova tecnologia (ISO, 2011).

O intuito deste trabalho de investigação foi o de contribuir para o desenvolvimento dos compósitos betão-polímero, otimizando e caracterizando um novo material de BP de matriz nanocompósita (utilizando especialmente nano óxidos), com desempenho melhorado frente ao fogo e às altas temperaturas. As formulações a desenvolver destinam-se essencialmente a colmatar a necessidade cada vez mais premente de materiais de elevado desempenho, de elevada resistência específica, e passíveis de serem aplicados em locais conotados com elevado risco de incêndio, ou naqueles, que em caso de propagação de incêndio, se prevejam avultados prejuízos materiais e/ou risco de perdas humanas (Ex.: plataformas petrolíferas e infraestruturas ligadas às indústrias da petroquímica). Transversalmente, e concomitantemente ao trabalho experimental, procurou-se contribuir com novo conhecimento relativamente à análise da segurança no processamento de nanocompósitos (NC).

## 1.2. Objetivos

Atendendo à multiplicidade de fatores que podem influenciar o comportamento final dos Betões Poliméricos/Argamassas Poliméricas, torna-se crucial determinar o efeito dos fatores mais preponderantes no sentido de conseguir otimizar e desenvolver uma formulação de Betões Poliméricos/Argamassas Poliméricas com desempenho e comportamento melhorado ao fogo, sendo este o objetivo central deste trabalho de investigação. Neste sentido, este estudo pretende contribuir para uma melhoria da segurança contra os incêndios urbanos e, simultaneamente, fornecer um novo material com propriedades melhoradas e competitivas para certas indústrias.

De forma a sistematizar e garantir a concretização deste objetivo central foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- a) Aferir os processos de incorporação de Nanopartículas (nano óxidos) no seio de matrizes poliméricas;
- b) Desenvolver e otimizar Nanocompósitos poliméricos em termos do seu comportamento frente ao fogo;
- c) Desenvolver e otimizar formulações de Argamassas Poliméricas de matriz nanocompósita com propriedades mecânicas e de comportamento ao fogo melhoradas;
- d) Caracterizar física e mecanicamente todas as formulações desenvolvidas;

- e) Caracterizar o comportamento de reação ao fogo da(s) formulação(ões) otimizada(s);
- f) Analisar as questões de segurança ambiental e humanas, relativas ao processamento e produção dos materiais desenvolvidos: Nanocompósitos e Argamassas Poliméricas de matriz nanocompósita;
- g) Sistematizar e compilar informação sobre o estudo para aplicações futuras.

### 1.3. Abordagem geral

Para desenvolver este trabalho de investigação, inicialmente procedeu-se a uma pesquisa bibliográfica, a partir da qual se definiram os limites do âmbito do estudo e se estabeleceram as suas etapas globais (Figura 1) como partes integrantes da metodologia de abordagem que permite alcançar os objetivos propostos.

Foi realizada uma revisão bibliográfica de forma contínua e integrada, no sentido de apresentar de forma sistemática o conhecimento conexo com as temáticas a desenvolver. Este trabalho de revisão acompanhou todos os pontos definidos na metodologia, de forma a atualizar a informação e a responder às novas questões levantadas ao longo do projeto.

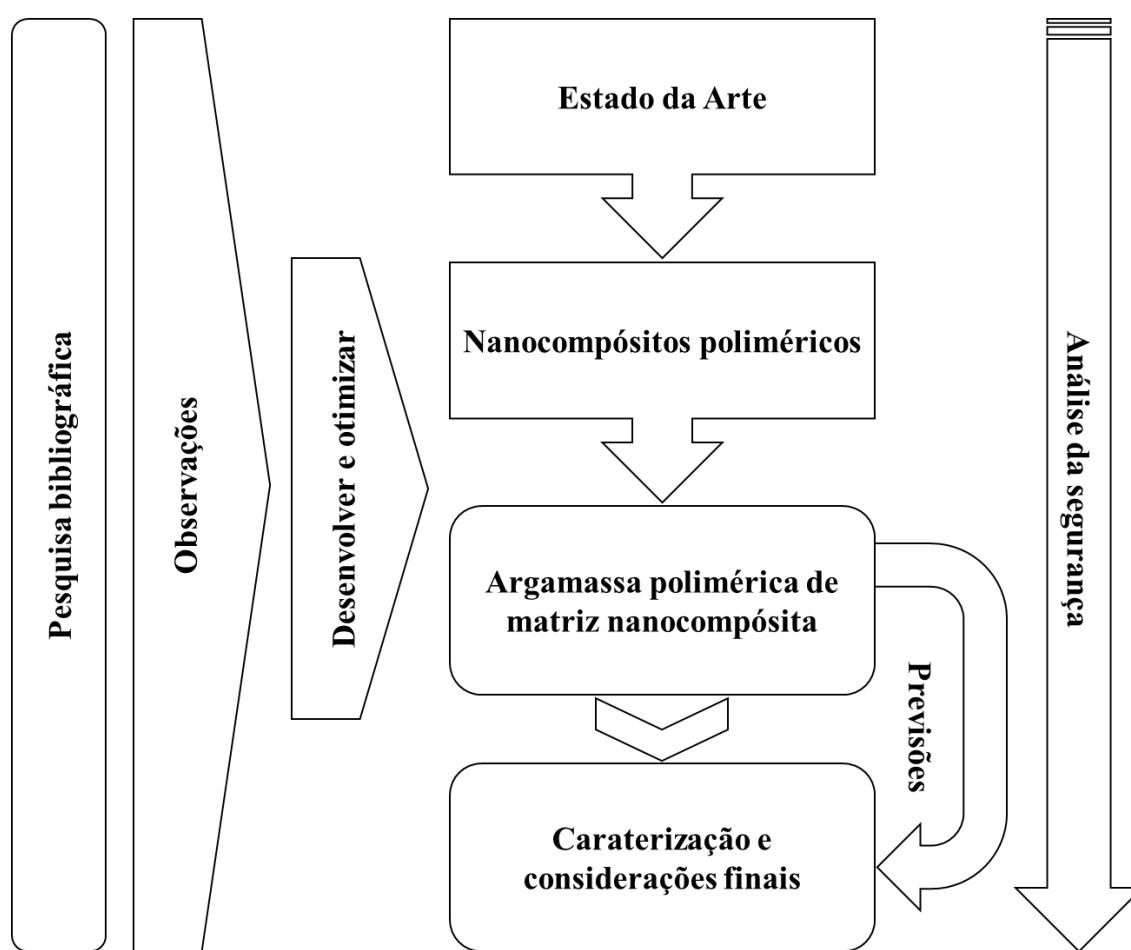
Foram realizadas também, e ao longo de todo o trabalho experimental, observações críticas de forma a introduzir ajustes quando necessário, para salvaguardar a exequibilidade do trabalho.

Um dos passos iniciais, levantamento do estado de arte, consistiu em identificar os materiais, práticas e processos que já se utilizam ou se encontram em vias de desenvolvimento. Foi elaborada uma lista dos materiais, práticas e processos que pudessem ser viáveis na produção de NC e AP de matriz nanocompósita com vista à concretização do principal objetivo do estudo

Após esta fase foram desenvolvidas e otimizadas formulações de NC poliméricos de forma a aferir a(s) matriz(es) a utilizar na produção de AP. Para tal, foram levadas a cabo as seguintes tarefas: i) realização de ensaios exploratórios; ii) otimização do processo de incorporação das NP na matriz polimérica; iii) definição do plano experimental (*Taguchi*); iv) produção de espécimes; v) execução de ensaios; vi) análise dos resultados (ANOVA); e vii) seleção da(s) matriz(es) nanocompósitas a usar na produção de AP. O desenvolvimento/otimização das formulações de NC foi realizado através dum processo iterativo, tendo sido levados a cabo vários planos experimentais que foram sendo definidos sequencialmente em função dos resultados obtidos (repetição das tarefas iii) a vi)). Após seleção da(s) matriz(es) otimizada(s), o desenvolvimento das formulações de AP de matriz nanocompósita incluiu as seguintes tarefas: viii) definição da mistura e teor de agregados, bem com aferição dos novos parâmetros de cura; ix) definição do plano experimental (*Taguchi*); x) produção de espécimes; xi) execução de ensaios; xii) análise dos resultados (ANOVA); e xiii) seleção da(s) formulação(ões) de AP mais promissoras atendendo ao objetivo principal deste trabalho.

Para a definição dos planos experimentais recorreu-se essencialmente às técnicas associadas ao Desenho de Experiências (DoE), nomeadamente ao Método de *Taguchi*. O Método *Taguchi* é uma abordagem bem conhecida e robusta, utilizada em processos de conceção e desenho de experiências. Este método é usado quando se pretende otimizar as condições de processo ou formulações, com um mínimo número de experiências e, conseqüentemente, com custos e tempos de execução mais reduzidos (Dong and

Bhattacharyya, 2008; Altan, 2010). A análise de variância (ANOVA) é usada normalmente em conjunto com esta metodologia para analisar os dados obtidos pelas matrizes ortogonais, permitindo analisar a significância e o efeito de cada fator na variação global da resposta ou característica alvo (Ribeiro, 2006; Altan, 2010). Estes métodos têm sido aplicados com sucesso em diversos planos experimentais relativos à investigação de materiais de betão polimérico (Ribeiro *et al.*, 2003; Bai *et al.*, 2009; Shokrieh *et al.*, 2011). Para todas as formulações de NC e AP definidas pelos planos experimentais produziram-se os provetes necessários para a execução dos ensaios cujas respostas foram escolhidas como parâmetros de avaliação. Os resultados obtidos foram analisados no âmbito do Método de *Taguchi* através de análises de variância (ANOVA), que permitiram definir os valores ótimos de cada fator ou parâmetro de produção que conduziram à(s) formulação(ões) otimizada(s).



**Figura 1 - Processo para o desenvolvimento e otimização de formulações de AP com NM**

A fase final, caraterização e as considerações finais, englobou a análise detalhada das propriedades mecânicas/físicas da(s) formulação(ões) selecionada(s) de AP, caracterização do seu comportamento ao fogo e sistematização dos procedimentos para a sua produção.

Ao longo deste estudo de investigação, como matérias-primas base foram utilizadas: resinas termoendurecíveis, nano óxidos de alumínio e magnésio, submicropartículas de sílica, agentes acoplantes de silano, retardantes de chama convencionais e agregados siliciosos.

Além dos materiais mencionados foram necessários outros consumíveis e ferramentas de desgaste rápido, tais como, agentes catalíticos, agentes dissolventes, desmoldantes, moldes de silicone e equipamentos de proteção individual.

Dos múltiplos equipamentos utilizados são de destacar pela sua importância em todo o processo: um processador ultrassónico (*Hielscher-Ultrasound Technology*, UP200H), misturadoras de laboratório com capacidades de 5l e 20l, câmara climática (*Aralab Fitoclima*, 300 EDTU), estufa (MMM, *Medcenter Venticell* 404), máquina de ensaios mecânicos (*Universal Mechanical Testing Machine*, INSTRON 4208), cone calorimétrico (*Fire Testing Technology*), durómetro com escala de medida *Shore D* (CEAST®), pêndulo de impacto para o ensaio *Charpy* (*Hounsfield Tensometer Ltd., U.K.*), câmara ISO 11925-2 (*Ignitability Apparatus*), câmara UL, microscópio eletrónico de varrimento, *hotte*, medidor de poeiras, contador de partículas por condensação e amostrador gravimétrico.

O trabalho de investigação foi estruturado em 4 fases principais compreendendo no total as seguintes tarefas:

- Uma fase inicial destinada à revisão bibliográfica, à seleção e caracterização das matérias-primas;
- Uma 2ª fase centrada na otimização dos NC a serem utilizados como matrizes nas AP a desenvolver, compreendendo as seguintes tarefas:
  - Testes exploratórios, otimização dos processos de incorporação e definição do plano experimental de acordo com metodologias de *Taguchi*;
  - Produção de provetes das formulações estabelecidas e realização de ensaios experimentais;
  - Análise dos resultados (ANOVA) e processo de seleção das formulações de NC.
- Uma 3ª fase, focalizada na otimização de formulações de AP de matrizes nanocompósitas desenvolvidas na fase anterior, que inclui as seguintes tarefas:
  - Definição da mistura de agregados em termos de distribuição granulométrica e teor, aferição dos novos parâmetros de cura e definição do plano de *Taguchi* a implementar;
  - Produção de provetes das formulações estabelecidas e realização de ensaios experimentais;
  - Análise dos resultados (ANOVA) e processo de seleção das formulações de AP de matriz nanocompósita.
- E, finalmente, uma fase final compreendendo: caracterização das formulações de argamassa selecionadas, incluindo a sua reação ao fogo; sistematização do processo produtivo; avaliação e análise da segurança (qualitativa e quantitativa) sobre a utilização de NM no processamento dos NC e das AP; e compilação do estudo.

Deve-se salientar que a tarefa referente à avaliação e análise da segurança foi realizada praticamente ao longo de todo projeto, a fim de garantir a segurança durante a produção e, posteriormente, a viabilidade de produção do produto final.

Esta tese foi desenvolvida no âmbito do Programa Doutoral em Segurança e Saúde Ocupacionais, assim como, do projeto de investigação financiado pela Fundação para a Ciência e Tecnologia,



PTDC/ECM/110162/2009, tendo como instituição de acolhimento/proponente o Instituto de Engenharia Mecânica e Gestão Industrial (INEGI), e instituição parceira, a *Innovnano* - Materiais Avançados, S.A. (abril 2011 - abril 2014) (PTDC/ECM/110162/2009).

## **1.4. Estrutura e organização**

Em termos de compilação, o trabalho está organizado da forma a seguir apresentada:

No Capítulo 1 (Introdução) é efetuada uma contextualização do trabalho de investigação.

No Capítulo 2 (Estado de Arte) é realizada uma análise sobre os conhecimentos atuais no âmbito da temática principal deste trabalho de investigação.

No Capítulo 3 (Metodologia), descrevem-se os métodos e os materiais adotados para este trabalho de forma a alcançar as metas e os objetivos estabelecidos no ponto 1.2 do capítulo 1.

No Capítulo 4 (Nanocompósitos) é analisado o comportamento ao fogo, mecânico e as propriedades físicas das formulações de NC produzidas, tendo em consideração alguns parâmetros: tempo de ignição, propagação das chamas, taxa de libertação de calor, emissão de gases tóxicos, resistência à flexão e ao impacto, dureza e análise morfológica por microscopia eletrónica de varrimento.

No Capítulo 5 (Argamassas poliméricas) são estudadas as propriedades de reação ao fogo, físicas e mecânicas das formulações de AP, cujas matrizes NC foram desenvolvidas e otimizadas no capítulo anterior.

No Capítulo 6 (Segurança) são abordadas as várias preocupações com a segurança humana e ambiental associadas ao processamento de NC e AP de matriz nanocompósita, através de métodos de avaliações de risco semiquantitativos e quantitativos.

No Capítulo 7 (Conclusões) expõem-se as principais conclusões obtidas neste estudo, as limitações deparadas ao longo do trabalho e as recomendações para trabalhos futuros.

## **1.5. Referências**

Altan, M., 2010. Reducing shrinkage in injection moldings via the *Taguchi*, ANOVA and neural network methods. *Materials & Design* 31, 599-604.

Bai, W.F., Zhang, J.H., Yan, P., Wang, X.L., 2009. Study on vibration alleviating properties of glass fiber reinforced polymer concrete through orthogonal tests. *Materials & Design* 30, 1417-1421.

Beaulieu, R.A., 2009. Engineered Nanomaterials, Sexy New Technology and Potential Hazards. In: 2009 Safety Analysis Workshop, 8-14 May 2009, Las Vegas, United States, 1-12.

Beyer, G., 2006. Flame Retardant Properties of Organoclays and Carbon Nanotubes and Their Combinations with Alumina Trihydrate. In: *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, Morgan, A.B. and Wilkie, C.A. (Eds), John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.

- Bourbigot, S., Duquesne, S., 2006. Intumescence and Nanocomposites: a Novel Route for Flame-Retarding Polymeric Materials. In: Flame Retardant Polymer Nanocomposites, Morgan, A.B. and Wilkie, C.A. (Eds), John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- Bourbigot, S., Duquesne, S., 2007. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities. *Journal of Materials Chemistry*, 17, 2283-2300.
- Djurisic, A.B., Leung, Y.H., Ng, A.M.C., Xu, X.Y., Lee, P.K.H., Degger, N., Wu, R.S.S., 2015. Toxicity of Metal Oxide Nanoparticles: Mechanisms, Characterization, and Avoiding Experimental Artefacts. *Small* 11, 26-44.
- Dong, Y., Bhattacharyya, D., 2008. Effects of clay type, clay/compatibiliser content and matrix viscosity on the mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39, 1177-1191.
- Fowler, D.W., 1999. Polymers in concrete: a vision for the 21st century. *Cement and Concrete Composites* 21, 449-452.
- Gunasekaran, M., 2007. Lightweight partially nano-particled polymer concrete: A new concept for electrical insulation. In: Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing Expo, 22-24 October 2007. Nashville, United States of America, 172-174.
- ISO, 2011. How toxic are nanoparticles? New ISO standard helps find out. [http://www.iso.org/iso/home/news\\_index/news\\_archive/news.htm?refid=Ref1394](http://www.iso.org/iso/home/news_index/news_archive/news.htm?refid=Ref1394)
- Jo, B.-W., Park, S.-K., Kim, D.-K., 2008. Mechanical properties of nano-MMT reinforced polymer composite and polymer concrete. *Construction and Building Materials* 22, 14-20.
- Kiliaris, P., Papaspyrides, C.D., 2010. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy. *Progress in Polymer Science* 35, 902-958.
- Kojima, Y., Usuki, A., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., 1993. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research* 8, 1185-1189.
- Laachachi, A., Cochez, M., Leroy, E., Ferriol, M., Lopez-Cuesta, J.M., 2007. Fire retardant systems in poly(methyl methacrylate): Interactions between metal oxide nanoparticles and phosphinates. *Polymer Degradation and Stability* 92, 61-69.
- Laachachi, A., Cochez, M., Leroy, E., Gaudon, P., Ferriol, M., Lopez Cuesta, J.M., 2006. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> nanoparticles and APP on thermal stability and flame retardance of PMMA. *Polymers for Advanced Technologies* 17, 327-334.
- Laachachi, A., Ferriol, M., Cochez, M., Lopez Cuesta, J.M., Ruch, D., 2009. A comparison of the role of boehmite (AlOOH) and alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in the thermal stability and flammability of poly(methyl methacrylate). *Polymer Degradation and Stability* 94, 1373-1378.

- Manias, E., Polizos, G., Nakajima, H., Heidecker, M., 2006. Fundamentals of polymer nanocomposite technology. In: Flame Retardant Polymer Nanocomposites, Morgan, A.B. and Wilkie, C.A. (Eds), John Wiley & Sons, Inc., New Jersey.
- Mouritz, A.P., Gibson, A.G., 2006. Fire Properties of Polymer Composite Materials. Gladwell, G.M.L. (Ed.), Springer, The Netherlands.
- Pereira, C.M.C., Herrero, M., Labajos, F.M., Marques, A.T., Rives, V., 2009. Preparation and properties of new flame retardant unsaturated polyester nanocomposites based on layered double hydroxides. *Polymer Degradation and Stability* 94, 939-946.
- PTDC/ECM/110162/2009, Nanocrete: Development and optimization of polymer concrete nanocomposites with enhanced behaviour under fire and high service temperatures R&D Portuguese Project funded by 'Fundação para a Ciência e Tecnologia' (April 2011 - April 2014).
- Rakotomalala, M., Wagner, S., Döring, M., 2010. Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications. *Materials* 3, 4300-4327.
- Reis, J.M.L., Moreira, D.C., Nunes, L.C.S., Sphaier, L.A., 2011a. Evaluation of the fracture properties of polymer mortars reinforced with nanoparticles. *Composite Structures* 93, 3002-3005.
- Reis, J.M.L., Moreira, D.C., Nunes, L.C.S., Sphaier, L.A., 2011b. Experimental investigation of the mechanical properties of polymer mortars with nanoparticles. *Materials Science and Engineering: A* 528, 6083-6085.
- Ribeiro, M.C.S., 2006. New polymer mortar formulations: development, characterization and application forms. PhD thesis - Mechanical Engineering. Faculty of Engineering of the University of Porto (FEUP), Porto.
- Ribeiro, M.C.S., Ferreira, A.J.M., Marques, A.T., 2003. Assessment of thermal degradation on polymer mortars. *Journal of Polymer Engineering* 23, 299-313.
- Ribeiro, M.C.S., Nóvoa, P.R., Ferreira, A.J.M., Marques, A.T., 2004. Flexural performance of polyester and epoxy polymer mortars under severe thermal conditions. *Cement and Concrete Composites* 26, 803-809.
- Ribeiro, M.C.S., Pereira, C.M.C., Martins, M.S.S., Marques, A.T., Ferreira, A.J.M., 2010. Effects of micro and nano-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on mechanical behaviour and fire reaction properties of epoxy polymer mortars. In: 13th International Congress on Polymers in Concrete Proceedings, 10-12 February 2010, Madeira Islands, Portugal, 257-265.
- Ribeiro, M.C.S., Pereira, C.M.C., Nóvoa, P.R.O., Sousa, S.P.B., Ferreira, A.J.M., 2013. Fire Reaction and Mechanical Performance Analyses of Polymer Concrete Materials with Micro and Nano Alumina Particles. *Restoration of Buildings and Monuments* 19, 195-202.
- Ribeiro, M.C.S., Rodrigues, J.A., Ferreira, A.J.M., Marques, A.T., 2008. Fire Behaviour Enhancement of Epoxy Polymer Mortars Modified with Flame Retardant Systems. *Advanced Materials Forum* 587-588, 903-908.

Ribeiro, M.C.S., Tavares, C.M.L., Figueiredo, M., Ferreira, A.J.M., Fernandes, A.A., 2003. Bending characteristics of resin concretes. *Materials Research* 6, 247-254.

Rosato, D., 2012. Latest Advances in Sustainable Flame Retardants - Moving Rapidly. *SpecialChem*. <http://polymer-additives.specialchem.com/tech-library/article/latest-advances-in-sustainable-flame-retardants-moving-rapidly>.

Shokrieh, M.M., Heidari-Rarani, M., Shakouri, M., Kashizadeh, E., 2011. Effects of thermal cycles on mechanical properties of an optimized polymer concrete. *Construction and Building Materials* 25, 3540-3549.

Soto, K., Garza, K.M., Murr, L.E., 2007. Cytotoxic effects of aggregated nanomaterials. *Acta Biomaterialia* 3, 351-358.

Tavares, C.M.L., Ribeiro, M.C.S., Ferreira, A.J.M., Guedes, R.M., 2002. Creep behaviour of FRP-reinforced polymer concrete. *Composite Structures* 57, 47-51.

Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fukushima, Y., Kurauchi, T., Kamigaito, O., 1993. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research* 8, 1179-1184.

Wang, L., He, X., Wilkie, C.A., 2010. The Utility of Nanocomposites in Fire Retardancy. *Materials* 3, 4580-4606.

Zou, H., Wu, S., Shen, J., 2008. Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. *Chemical Reviews* 108, 3893-3957.

## CAPÍTULO 2: ESTADO DE ARTE

Após a definição do problema de investigação, foi realizada uma revisão sistemática no sentido de selecionar bibliografia diversa relativa a retardantes de chama, nano óxidos, nano compósitos, e materiais de betão cimentício ou polimérico modificados com NP, com especial enfoque na literatura existente a partir de janeiro de 2000 a setembro de 2015. A pesquisa da literatura foi realizada com o apoio em bases de dados, Biblioteca da FEUP, *Google Scholar*, entre outros. O principal objetivo deste capítulo foi identificar os principais avanços em relação ao uso de nano óxidos, especialmente como potenciais aditivos que permitissem melhorar o comportamento ao fogo dos materiais poliméricos. Com base na literatura selecionada, foram analisadas as interações dos nano óxidos com os materiais compósitos poliméricos e cimentícios, bem como o efeito da sua incorporação. Com a revisão, verificou-se que a adição de nano óxidos altera diversas propriedades dos produtos finais, incluindo o comportamento ao fogo. Existem também indícios relativos a sinergias entre os retardantes de chama convencionais e os nanomateriais.

Com o crescente uso e aplicação dos nanomateriais, assiste-se simultaneamente a um aumento das preocupações com a segurança humana e ambiental associadas ao seu uso indiscriminado. Contudo, após o aprisionamento dos nanomateriais dentro de uma matriz, o potencial risco associado ao manuseamento do produto, quer na fase de produção quer para o consumidor/utilizador final é bastante reduzido. No entanto, no final do ciclo de vida, tal como ocorre com o amianto, os produtos com alguns tipos de NM podem originar impactos negativos no Homem e no Ambiente. Até à data existem poucos trabalhos que refiram este problema. Assim sendo, existe uma maior necessidade de investigação nesta temática específica. Conclui-se também, que o uso consciente dos nanomateriais pode revolucionar e promover novos produtos com melhores e/ou novas propriedades.

### 2.1. Metodologia de pesquisa bibliográfica

Foi realizada uma revisão sistemática com base em bibliografia diversa relativa a retardantes de chama, nano óxidos, nano compósitos, e materiais de betão cimentício /ou polimérico modificados com NP, com especial enfoque na literatura existente entre janeiro de 2000 e setembro de 2015. A pesquisa da literatura foi realizada em bases de dados, como Biblioteca da FEUP, *Scopus*, *Engineering Village*, *Web of Science*, *World Wide Science*, *Google Scholar*, entre outros.

A pesquisa foi realizada com a seguinte estratégia de procura:

- i. Combinação de palavras-chave;
- ii. Remoção dos documentos publicados antes de 2000 (apenas foram incluídos artigos antes de 2000 já referenciados nos documentos analisados e considerados pertinentes para o presente trabalho);
- iii. Eliminação dos artigos repetidos;
- iv. Seleção dos artigos pertinentes a partir da análise dos respetivos títulos, objetivos e metodologia;
- v. Leitura integral dos documentos selecionados que se encontravam totalmente acessíveis.

Paralelamente, foi realizada uma pesquisa, a fim de assegurar que não existiam conflitos de interesses, nomeadamente outros trabalhos já desenvolvidos na área. Os critérios utilizados encontram-se descritos na Tabela 1. Após a seleção dos documentos foi realizada uma leitura crítica. Por fim, todos os documentos foram analisados tendo em consideração a sua respetiva estrutura (título, resumo, palavras-chave, introdução, metodologia, resultados, discussão e conclusões) de forma a selecionar as informações mais relevantes para este trabalho de investigação.

**Tabela 1 - Critérios de inclusão e exclusão estabelecidos para a seleção dos documentos**

Parâmetros	Critérios de inclusão	Critérios de exclusão
<b>Publicações</b>	Revisões sistemáticas, meta-análises, ensaios clínicos, dados estatísticos, estudos de caso/controlado, série de casos e estudos ambientais/ecológicos.	Editoriais, cartas ao editor, revisões narrativas, e estudos de casos individuais.
<b>Temas</b>	Argamassas/betões poliméricos e cimentícios com nanomateriais, nanocompósitos poliméricos e impactos associados ao uso de nanomateriais.	Materiais compósitos com nanomateriais que não sejam nano óxidos e/ou que não tenham como ligantes cimento Portland, resinas epoxídicas ou de poliéster insaturado
<b>Resultados</b>	Efeitos da inclusão de nanomateriais nas propriedades do produto final, focando especialmente na reação ao fogo e comportamento mecânico	Alteração das propriedades dos materiais devidas à inclusão de outras adições

## 2.2. Conhecimento Científico e Referenciais Técnicos

### 2.2.1. Fogo

#### 2.2.1.1. *Elementos gerais sobre o fogo*

O fogo é uma reação química designada por combustão (oxidação - redução) acompanhada pela libertação de calor. Esta libertação de calor pode ser lenta ou rápida com a produção de chamas. A experiência mostra que não basta misturar o combustível com o comburente para que se verifique a combustão. É necessário uma fonte de energia que possa iniciar o processo (energia de ativação). Só pela junção destes três fatores tem origem a combustão. A ação conjunta dos três elementos do triângulo de fogo, necessária para se iniciar uma combustão, pode não ser suficiente para a manter. Para garantir a combustão contínua tem que se introduzir um quarto elemento - a reação em cadeia. Pode-se dizer que forma-se um tetraedro do fogo (Miguel, 2014; Guerra *et al.*, 2006). A extinção da combustão corresponde sempre à eliminação ou minimização de, pelo menos, um dos elementos do tetraedro do fogo. Contudo, na extinção de um incêndio, muitas vezes tenta-se eliminar mais de que um dos elementos do tetraedro com o objetivo de extinguir a combustão o mais rapidamente possível (Guerra *et al.*, 2006).

#### 2.2.1.2. *Dados sobre o Mundo, Europa e Portugal*

A ameaça e/ou a existência de um fogo descontrolado, de origem natural ou como resultado da atividade humana, continua a ser uma característica constante, mas em mudança no século XXI. Apesar da constante evolução tecnológica, muitas das novas atividades humanas num contexto urbano e global trazem com elas novos riscos de incêndio. Em última instância, o fogo tem a capacidade de afetar o “Mundo” tal como o conhecemos: um incêndio residencial afeta a vida e bens das comunidades; um incêndio comercial ou industrial destrói os edifícios e interrompe a atividade empresarial; os incêndios florestais destroem a nossa fauna e flora e, sob certas condições climáticas, podem consumir estruturas e propriedades das áreas urbanas e semiurbanas (Cote, 2008).

Em 2011, Peck estimava que todos os anos morrem cerca de 195.000 pessoas a nível mundial devido aos incêndios (Peck, 2011). A ignição acidental é uma das principais causas de incêndios nos 14 Estados-Membros da União Europeia e na Noruega, sendo responsável por 11 mil incêndios por ano, provocando

um total de 520 mortes, 1.600 feridos e 14 milhões de euros em danos materiais, para uma população de cerca de 160 milhões (Chivas *et al.*, 2009). O número de mortes devido aos incêndios em Portugal é acima da média europeia. Em 2010 (última informação disponível), ocorreram 36.195 incêndios, 28% dos quais ocorreram em zonas urbanas, tendo provocado 61 mortes. Os distritos com maior incidência são os de Lisboa e Porto (GA, 2014).

Os incêndios representam um custo para os países, apresentando valores médios para o produto interno bruto (PIB) de 0,12% de custos diretos, 0,01% de custos indiretos, 0,15% com organizações de combate a incêndios, 0,07% em serviços administrativos e seguradoras e, 0,26% na proteção de edifícios (GA, 2014).

### **2.2.2. Polímeros**

O uso de materiais poliméricos na construção é uma prática remota, sendo referenciada a sua utilização na Bíblia. Os primeiros polímeros sintéticos foram desenvolvidos no início do séc. XX, mas a produção industrial destes novos materiais só foi significativa a partir dos anos 40, em resposta ao declínio na disponibilidade da borracha natural durante a 2ª Guerra Mundial (Ribeiro, 2006).

As resinas termoendurecíveis pertencem a um grande grupo de polímeros disponíveis comercialmente, possuindo inúmeras aplicações na construção civil e indústria (ACI, 2009). As resinas de poliéster insaturado e epoxídicas encontram-se entre as resinas termoendurecíveis mais comumente utilizadas e aplicadas. Estima-se que o seu valor no mercado mundial em 2015 ascendeu aos 5.800 milhões dólares e aos 2,56 mil milhões dólares, respetivamente (RM, 2010; AMI, 2014).

As resinas de poliéster insaturado são um produto que resulta da policondensação das reações de ácidos dicarboxílicos com álcoois di-hidroxilados e podem ser divididas em dois grandes grupos: isoftálica e ortoftálica. As primeiras são feitas a partir de ácido isoftálico enquanto as segundas resultam de uma reação com um ácido ftálico. As propriedades mecânicas e químicas das resinas de poliéster ortoftálicas são em geral inferiores às das isoftálicas (Gorninski *et al.*, 2007). Devido ao seu elevado teor de estireno, as resinas de poliéster insaturado produzem elevadas quantidades de fumo perante a ação do fogo (Mariappan and Wilkie, 2012).

A palavra "epóxi", provém do grego (epi - do lado de fora e oxi - oxigénio). Um sistema de resina epoxídica é normalmente constituído por dois componentes: a resina epoxídica propriamente dita, e um agente endurecedor, normalmente à base de poliaminas ou poliamidas (ACI, 2008; Pólka, 2008; Ribeiro *et al.*, 2008; Crossley *et al.*, 2014). Comparativamente, e em termos genéricos com as resinas poliéster, as epoxídicas libertam quantidades de fumo ainda maiores

Quer as resinas epoxídicas quer as de poliéster têm, em geral, uma estabilidade térmica e comportamento ao fogo débeis (Mouritz and Gibson, 2006; Ribeiro, 2006). Para melhorar estas propriedades podem-se utilizar as seguintes estratégias: modificar quimicamente os polímeros existentes (RC reativos- método mais oneroso) ou integrar retardantes de chama nos polímeros (RC aditivos - método mais comum e menos oneroso) (Bourbigot and Duquesne, 2007; Mariappan and Wilkie, 2012).

### 2.2.3. Retardantes de chama

As adições retardadoras de chama (RC aditivos) são frequentemente usadas para melhorar as propriedades de reação ao fogo, no entanto, a sua incorporação num polímero geralmente conduz a uma redução das propriedades mecânicas do mesmo, além de também poderem aumentar a quantidade de fumo e a emissão de monóxido e dióxido de carbono libertados durante a combustão. O principal desafio durante a seleção de uma adição retardadora de chama é o de minimizar a perda de propriedades mecânicas a um custo otimizado, tendo em conta outros desempenhos (Ribeiro, 2006; Ribeiro *et al.*, 2008; Chivas *et al.*, 2009).

Existe uma grande variedade de elementos e compostos que são considerados RC: o halogéneo, o fósforo, o azoto, os minerais de silício e os hidróxidos metálicos (e.g., tri-hidróxido de alumínio e hidróxido de magnésio). Derivados à base de antimónio, melanina e borato de zinco também são geralmente combinados com outros RC, a fim de desenvolver sinergias proveitosas. Dependendo da sua natureza, os RC podem agir quimicamente e/ou fisicamente na fase condensada (sólida), líquida e/ou gasosa da combustão. Os RC interferem numa fase particular do processo de combustão, por exemplo, durante o aquecimento, a decomposição, a ignição ou a propagação das chamas. O processo de combustão pode ser retardado através de: formação de uma camada protetora à superfície do material, por arrefecimento (supressão dos radicais livres mais reativos) ou por diluição (libertação endotérmica de água) (Bourbigot and Duquesne, 2007; Mariappan and Wilkie, 2012; Hirschler, 2015).

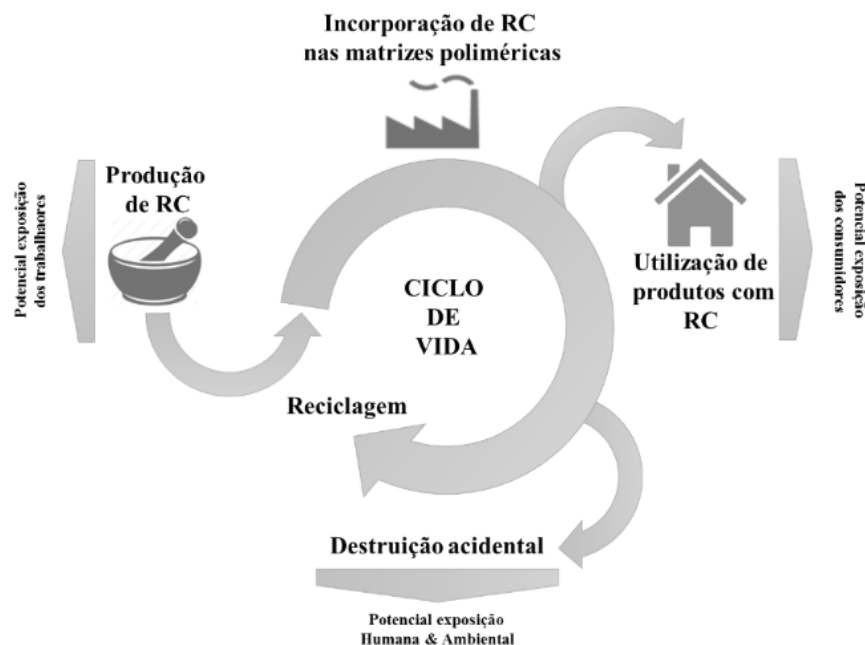
Os óxidos metálicos estão entre os RC mais usados devido ao seu baixo custo quando comparados com os outros sistemas. O tri-hidróxido de alumínio e hidróxido de magnésio, comumente utilizados, decompõem-se endotermicamente com a eliminação de água; deste modo, o calor decompõe o mineral e não o polímero. Normalmente utiliza-se um elemento RC ou uma combinação sinérgica entre dois RC (Mariappan and Wilkie, 2012; Hirschler, 2015). Um outro grande grupo de RC cada vez mais utilizado é o constituído pelos RC baseados em organofosforados devido às restrições legais sobre os produtos concorrentes, como os difenil éteres polibromados (Hartmann *et al.*, 2004).

O mercado dos RC encontra-se em franco crescimento, estimando-se que irá atingir os 10.340 milhões de dólares em 2019, sendo que os RC mais relevantes neste crescimento são os não halogenados. A produção deste tipo de sistemas de RC deverá atingir acima das 2.000 Ton/ano em 2020, em que 50% corresponderão aos que possuem fósforo na sua composição (SpecialChem, 2014a, b). No entanto, a utilização destas adições tem recentemente levantado algumas questões a nível da segurança humana e ambiental (Figura 2).

Verifica-se primeiramente, que o risco de toxicidade a longo prazo, intrínseco aos RC, é mais relevante para o processo de produção dos diferentes produtos que os utilizam como adição. Estudos recentes também demonstraram que os seres humanos podem ser expostos aos RC nas suas habitações em condições de vida normais, sendo que este risco resulta principalmente da acumulação de RC libertados para o ar interior (inalação) e/ou através da migração de substâncias e subsequente contaminação da pele e/ou ingestão accidental. Além do mais existe o risco do agravamento das emissões de gases tóxicos devido a incêndios que afetem produtos que possuam RC, dependendo essencialmente da sua quantidade e composição (Hartmann *et al.*, 2004; Chivas *et al.*, 2009). No futuro, poderá ser possível realizar várias combinações de elementos RC, com diferentes funções nas três fases de ação e em várias escalas (micro e nano), de forma



a reduzir as quantidades necessárias de utilização dos RC, reduzindo assim os potenciais impactos negativos que estes possam causar (Mariappan and Wilkie, 2012; Hirschler, 2015).



**Figura 2 - Potenciais impactos da utilização de RC**

#### 2.2.4. Nanocompósitos poliméricos

A terminologia “polímero nanocompósito” descreve um composto em que um dos constituintes, os nanomateriais, tem uma dimensão à nanoescala estando completamente dispersos no polímero. Os nanocompósitos são relativamente uma nova classe de materiais nos quais uma das fases tem dimensões tipicamente no limite de 1-100 nm. As nanopartículas normalmente usadas são geralmente compostos inorgânicos tais como: argilas, nanotubos de carbono ou aditivos químicos como a sílica, carbonato de cálcio, alumina, óxido de zinco, etc. Em geral, praticamente todos os tipos e classes de materiais nanocompósitos conduzem a novas propriedades e melhorias quando comparados com os seus homólogos, macro e micro compósitos (Zou *et al.*, 2008; Šupová *et al.*, 2011).

Prevê-se que o mercado global dos nanocompósitos poliméricos em 2020 deverá atingir os 5.100 milhões de dólares, uma vez que estes têm cada vez mais um papel decisivo em diversos setores (SpecialChem, 2015).

A principal forma de produção dos NC de base termoendurecível consiste na adição e mistura das NP na matriz. Os principais parâmetros que regem as propriedades dos NC são o nível de dispersão do nanomaterial e a sua interação com a matriz. Um aspeto importante a controlar durante o processo produtivo é a homogeneidade da dispersão. Se as NP estiverem agregadas no interior da matriz, levam à formação de um microcompósito e as ambicionadas interações à nanoescala não são assim obtidas. Trabalhos de investigação anteriores também comprovaram que para melhorar a dispersão das NP no seio da matriz e as

respetivas interações interfaciais são normalmente necessários tratamentos químicos na superfície das NP (Suh *et al.*, 2000; Guo *et al.*, 2007, 2008).

A produção e comercialização de nanocompósitos com propriedades de retardação ao fogo é bastante promissora, mas ainda se encontram em vias de desenvolvimento (Ray and Okamoto, 2003; Zou *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2010). A redução no tamanho, da microescala para a nanoescala, aumenta significativamente a superfície específica das partículas. A maior superfície específica conduz a uma redução na quantidade de material necessário e a eventuais efeitos catalíticos que podem mudar as vias de degradação e, portanto, afetar a taxa de libertação de calor do polímero. Finalmente, o uso de materiais em nanoescala pode levar à formação de uma barreira que pode impedir a evolução de voláteis durante a degradação (Ray and Okamoto, 2003; Zou *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2010).

Nas Tabelas 2 e 3 encontram-se sumariados os principais resultados das investigações realizadas com NC de matriz epoxídica ou de poliéster insaturado modificada com nano óxidos.

**Tabela 2 - Alterações na resina poliéster insaturado provocadas pela inserção de nano óxidos**

Tipo	Nanomaterial		Conclusões
	$\phi$ (nm)	Teor mássico (%)	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60-70	0-9	Aglomerações na amostra para formulações > 5% de NP. Ligeira melhoria nas resistências à tração, à flexão e ao impacto. Aumento da estabilidade térmica (Baskaran <i>et al.</i> , 2011).
	15	0-4,5	A adição das NP piora o comportamento mecânico, no entanto efeitos opostos são observados quando se adiciona um agente acoplante de silano às formulações, melhorando significativamente a tenacidade e a resistência à fratura (Zhang and Singh, 2004).
	8-14	0-1*	Para a mesma fração em volume de partículas, existe um aumento na resistência à fratura, com a diminuição do tamanho das partículas. O compósito com NP tem o valor mais elevado de resistência à fratura (Du <i>et al.</i> , 2006).
	13	0-10	As NP têm pouca influência sobre o comportamento ao fogo; no entanto, a adição das mesmas com um RC à base de alumina levaram a uma forte diminuição da flamabilidade, verificando-se efeitos sinérgicos entre estas partículas (Tibiletti <i>et al.</i> , 2011).
	7	0-5	Aumento na resistência à erosão por descarga elétrica. O teor ótimo varia entre os 0,5-1,5%. Verificou-se também um aumento das propriedades mecânicas e térmicas dos compósitos resultantes. A adição de agente acoplante melhorou ainda mais as propriedades elétricas dos nanocompósitos (Nehete <i>et al.</i> , 2012).
	13	0-5	
	30-40	0-10	Aumento linear da condutividade térmica com o aumento da concentração de ambas NP (Moreira <i>et al.</i> , 2011).
CuO	30-50		
	50-100	0-1.5	Alterações significativas na viscosidade e nos pesos moleculares. Aumento da temperatura de transição vítrea (Svehla <i>et al.</i> , 2011).
SiO <sub>2</sub>	12	0-5	Ao combinar esta NP com um RC à base de alumina em igual proporção obtém-se uma melhoria do comportamento ao fogo do NC comparativamente à formulação de controlo (Tibiletti <i>et al.</i> , 2011).
	28-83	0-12	Aumento da viscosidade. O teor de sílica crítico foi observado entre 6% e 10% (Chen <i>et al.</i> , 2005).
	27	0-9	Verifica-se a melhoria das propriedades mecânicas (tração, flexão e ao impacto) com a adição de NM, sendo o teor ótimo de 4% (Yinghong <i>et al.</i> , 2003).
	36	0-4*	As NP melhoram a resistência à fratura e têm influência negligenciável nas restantes propriedades quasi-estáticas, sendo a percentagem ótima de 1% (Evora and Shukla, 2003).
TiO <sub>2</sub>	36	0-4*	NP criaram mecanismos de dissipação de energia adicional melhorando a resistência a nível da propagação das fendas, sendo a percentagem ótima de 1% (Evora <i>et al.</i> , 2005).
	70	0-10	Verificam-se alterações da polimerização com a adição das NP. Verificou-se uma melhoria da resistência à flexão e ao impacto. As propriedades térmicas e dielétricas são semelhantes à formulação de controlo (Xu <i>et al.</i> , 2003).
	30	0-10	Redução da degradação aos raios UV e aumento da resistência ao impacto (Peng <i>et al.</i> , 2008).
ZnO	30	0-6	Todos os resultados indicam que a adição das NP melhora o comportamento perante os UV. Quando o teor de ZnO é não superior a 4%, as formulações são transparentes. Acima desta quantidade não se consegue obter uma dispersão homogênea das partículas observando-se aglomerados (Peng <i>et al.</i> , 2009).

Legenda: \* teor volúmico

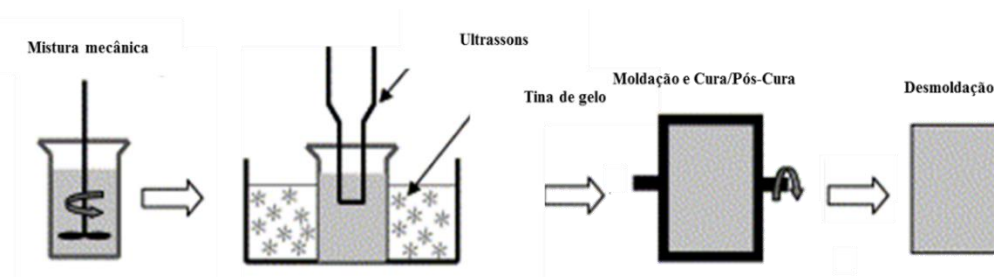
Tabela 3 - Alterações na resina epoxídica provocadas pela inserção de nano óxidos

Nanomaterial			Conclusões
Tipo	$\phi$ (nm)	Teor mássico (%)	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27-56	0-10	Melhoria nos valores relativos ao módulo de elasticidade (Zheng <i>et al.</i> , 2009a).
	50	0-40	Aumento das propriedades mecânicas e dielétricas (formulação ótima =20% NP) (Zabihi <i>et al.</i> , 2012).
	27-56	0-10	A metodologia de dispersão das NP mais eficiente é a de ultrassons/cavitação, verificando-se melhorias a nível do módulo de elasticidade e deformação (West and Malhotra, 2006).
	80	0-4	Pouco efeito sobre a estabilidade térmica. Diminuição do coeficiente de expansão térmica com o aumento da % NP (Jiang <i>et al.</i> , 2012).
	~ 45	0-5	Melhoria do comportamento dielétrico (Singha and Thomas, 2008).
	45	0-4	A adição das NP numa dispersão levou a uma diminuição considerável na resistência à flexão e módulo de elasticidade, e piorou o comportamento sob a ação do fogo. A deterioração observada nas propriedades de reação ao fogo deveu-se essencialmente à presença do dispersante orgânico, por ser um material inflamável. Contudo, a adição do mesmo tipo/teor de NP no estado particulado, conduziu a aumento da resistência à flexão e a ligeiras melhorias no comportamento ao fogo (Ribeiro <i>et al.</i> , 2013).
	50	0-5	O teor ótimo de NP é de 2% em termos de módulo de armazenamento e de temperatura de transição vítrea. Com o aumento da concentração verificou-se um maior número de aglomerados e paralelamente um aumento do módulo de elasticidade à flexão (Omrani and Rostami, 2009).
	100	0-6	Aumento da força dielétrica sendo a adição de 4% o teor ótimo (Lee and Choi, 2014).
	100	0-40	A incorporação de NP melhorou a tenacidade sem prejudicar a condutividade térmica e a resistividade (Fu <i>et al.</i> , 2011).
	7	0-5	Verificou-se que a combinação de NP com MP de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> produz uma formulação com melhores propriedades dielétricas (Li <i>et al.</i> , 2010).
CuO	3.8	0-2*	O coeficiente de atrito e desgaste conseguem ser reduzidos com uma concentração relativamente baixa de NP. Os tratamentos realizados às NP melhoram ainda mais estas propriedades. Verifica-se também que a adição destes NM conduzem a um aumento das propriedades mecânicas (módulo de flexão, resistência à flexão e resistência ao impacto) (Shi <i>et al.</i> , 2004).
	<50	0-10	Melhoria das propriedades térmicas (5% formulação ótima) (Zabihi and Ghasemlou, 2012).
MgO	30	0-3	As propriedades dielétricas melhoram com o aumento do teor de MgO. A presença das MP de MgO melhoram a condutividade térmica, no entanto estes valores são superiores quando é usado MgO à nanoescala (Majeed, 2013).
Mg(OH) <sub>2</sub>	70	0-10	Verifica-se uma melhoria do comportamento ao fogo e um ligeiro aumento da resistência ao impacto, no entanto verifica-se um decréscimo na resistência à tração com o aumento do teor de NP e de MP. Observa-se que o tratamento superficial das partículas melhora a sua adesão à matriz e a sua dispersão (Suihkonen <i>et al.</i> , 2012).
	30-40	0-6	Constata-se que os valores da análise termogravimétrica, resistência ao impacto, dureza e de resistividade aumentam até aos 4% de teor de NP e diminuem para valores acima dessa quantidade (Li <i>et al.</i> , 2007).
SiO <sub>2</sub>	20	0-5	Os resultados dos ensaios de tração e de impacto demonstram que o teor ótimo é de 3% de nano-SiO <sub>2</sub> . Verifica-se também que o desempenho tribológico e estabilidade térmica melhoram com a adição de NM (Zhu <i>et al.</i> , 2006).
	20	0-8	A tenacidade das formulações com NM aumenta claramente a 23 °C e 50 °C; no entanto, o aumento da resistência à fratura foi menos acentuado a 0°C e -50 °C, e nulo aos 70 °C (Deng <i>et al.</i> , 2007).
	20	0-5	Aumento da resistência à flexão e à fratura. Ligeiras alterações na reação de polimerização, na temperatura de transição vítrea e nas propriedades de isolamento. Melhor formulação com 3% de NP (Zheng <i>et al.</i> , 2009b).
	12	0-30	Aumento da camada carbonizada de proteção sob ação do fogo (Chen and Morgan, 2009).
	12	0-3	Melhoria das propriedades físicas e termomecânicas (Nikje <i>et al.</i> , 2008).
	80	0-6	A condutividade e a difusividade térmica dos compósitos com SiO <sub>2</sub> tende a crescer com o aumento da % de TiO <sub>2</sub> (Lee and Choi, 2014).
TiO <sub>2</sub>	100	0-6	A condutividade e a difusividade térmica dos compósitos com SiO <sub>2</sub> tende a crescer com o aumento da % de TiO <sub>2</sub> (Lee and Choi, 2014).
	5-40	0-2	Melhoria do desempenho mecânico e estabilidade térmica (Chatterjee and Islam, 2008).
ZnO	~ 50	0-10	
	45	0-5	Melhoria do comportamento dielétrico (Singha and Thomas, 2008).
ZrO <sub>2</sub>	70		
	12	0-10*	As NP formam pequenos aglomerados distribuídos uniformemente na matriz. O módulo de elasticidade eleva-se com o aumento do teor de NM. A presença das NP também incrementa a temperatura de transição vítrea (T <sub>g</sub> ) (Medina <i>et al.</i> , 2008).
	70	0-10*	A dureza e o módulo de armazenamento melhoraram com o aumento do teor NP e verificou-se que a estabilidade térmica manteve-se inalterada após incorporação dos NM (Sajjad <i>et al.</i> , 2012).

Legenda: \* teor volúmico

Analisando a Tabela 2 e respetiva bibliografia de forma mais detalhada, ressaltam-se os seguintes pontos relativos às principais alterações provocadas pela adição dos nano óxidos nas resinas de poliéster:

- Misturas homogêneas são dificilmente alcançáveis quando são utilizadas quantidades de NP superiores a 5%, relativamente à quantidade mássica de resina utilizada;
- As propriedades mecânicas são geralmente afetadas negativamente com adição de NP;
- O comportamento térmico e a resistência à erosão por descarga elétrica são melhoradas com a utilização de NP;
- Os NM não melhoram significativamente o comportamento ao fogo das formulações; no entanto, quando são combinados com RC verificam-se efeitos sinérgicos obtendo-se melhorias significativas desta propriedade;
- A adição de algumas tipologias de nano óxidos contribuem para a melhoria da resistência aos UV;
- A adição de agentes acoplantes conduz a um aumento das propriedades mecânicas, elétricas e térmicas dos compósitos resultantes;
- A metodologia típica de dispersão é através do uso de ultrassons com sistema de arrefecimento de forma a evitar a polimerização antecipada da matriz devido às temperaturas que podem ser alcançadas durante este tipo de mistura (Figura 3).



**Figura 3 - Metodologia típica de produção de nanocompósitos**

Analisando as referências indicadas na Tabela 3 de forma mais pormenorizada, observa-se que as principais alterações provocadas pela adição dos nano óxidos nas resinas epoxídicas são muito similares às de poliéster insaturado:

- Misturas homogêneas também são dificilmente alcançáveis quando são utilizadas quantidades muito elevadas de NP; para garantir uma melhor dispersão das mesmas é prática comum a realização de tratamento de superfície das NP com agentes acoplantes e/ou dispersante;
- De forma geral, as propriedades mecânicas são afetadas negativamente com adição de NP, no entanto a dureza e o módulo de elasticidade melhoram com o aumento do teor de NM;
- O comportamento térmico e as propriedades elétricas são melhorados com a utilização de NP;
- Os NM melhoram ligeiramente o comportamento ao fogo das formulações;
- A adição de algumas tipologias de nano óxidos contribuem para a melhoria da resistência aos UV.

Genericamente, constata-se que a quantidade mássica utilizada de NM, salvo algumas exceções, é normalmente inferior a 10% existindo uma gama diversa de diâmetros de partículas. Observa-se que o uso de nano óxidos parece ser promissor em alterar positivamente as propriedades dos materiais de base polimérica termoendurecível desde de que seja utilizada a quantidade adequada, uma metodologia de mistura que garanta a melhor dispersão dos NM e um tratamento ajustado à superfície das NP de forma a garantir uma melhor interação entre a matriz e as partículas.

Verifica-se que esta tipologia de NM pode ser utilizada como aditivo alternativo para melhorar também o comportamento ao fogo. A melhoria da reação ao fogo normalmente é associada à formação de uma camada compacta e superficial de proteção durante a exposição à chama, atuando como uma barreira térmica. Este mecanismo de ação reduz as transferências calor entre a chama e o polímero, reduzindo também o fluxo de radiação dirigida para o substrato por meio de difusão da radiação incidente para a fase gasosa e, como resultado, limitando a velocidade de degradação do material. Contudo, estes NM devem ser de forma geral combinados com RC (tais como hidróxidos metálicos, fósforo e seus derivados, halogenados) de forma a obter sinergias mais eficazes para a melhorar as propriedades de reação ao fogo. Estas potenciais sinergias podem ser interessantes, visto que podem levar à redução da percentagem total de adições necessárias para o mesmo nível de retardação ao fogo, conduzindo a menores reduções das outras propriedades, em especial das propriedades mecânicas. No entanto, constata-se que até ao momento existem poucos estudos relativos ao comportamento frente ao fogo e simultaneamente aos impactos a nível das propriedades mecânicas derivados da adição destes materiais (Ribeiro *et al.*, 2010, 2013; Moreira *et al.*, 2011; Jiang *et al.*, 2012).

### **2.2.5. Betões e argamassas cimentícias com nanopartículas**

Globalmente existe uma preocupação crescente sobre a preservação do meio ambiente, particularmente na indústria da construção. A famosa frase de Richard Feynman "*there is plenty of room at the bottom*", aplica-se sobretudo ao sector da construção, principalmente aos materiais cimentícios. Estes materiais são os mais utilizados na construção e as emissões de CO<sub>2</sub> associadas à sua produção são significativas, tendendo a aumentar de forma global. A produção destes materiais representa atualmente cerca de 8% das emissões de CO<sub>2</sub> geradas a nível mundial. Sendo improvável que no futuro se possa prescindir do uso do cimento, e considerando o volume gigantesco de consumo deste material, qualquer redução terá vantagens ecológicas significativas. Ao longo dos tempos foram sendo utilizadas adições parciais ao cimento de forma a reduzir a quantidade do uso deste material e simultaneamente produzir materiais com propriedades melhoradas, sendo que uma das adições mais comuns é a sílica de fumo. A utilização destas micropartículas visa preencher os vazios entre os grãos de cimento e aumentar a reatividade pozolânica, aumentando a densidade do material e por sua vez melhorando as suas propriedades, especialmente as mecânicas. Com o aparecimento da nanotecnologia, a redução do consumo de cimento através da sua substituição parcial pode ser aumentada e, simultaneamente, poderá conduzir a um menor consumo de energia e a níveis inferiores de poluição. Esta potencial solução é promissora pois a nanotecnologia aplicada aos materiais de betão de base cimentícia permite, em geral, melhorias significativas na resistência e durabilidade, conseguindo-se os mesmos desempenhos, mas com menores consumos de ligante (Raki *et al.*, 2010; Torgal and Jalali, 2011; Singh *et al.*, 2013). Já existem diversos exemplos de adições de nano óxidos (especialmente SiO<sub>2</sub> e TiO<sub>2</sub>)

aos materiais cimentícios com sucesso, em que se verificam não só melhorias das propriedades mecânicas e de durabilidade, mas também a aquisição de novas propriedades, tais como antibactericidas, despoluentes ou capacidade de autolimpeza, as quais estão associadas à fotocatalise (fenômeno associado à exposição à luz das NP que ficam excitadas acelerando a velocidade de determinadas reações químicas sem ser consumidas) (Torgal and Jalali, 2011; Torgal and Labrincha, 2013).

Na Tabela 4 encontram-se sumariadas algumas das propriedades obtidas pela adição de diferentes tipos de nano óxidos aos materiais cimentícios. Ao realizar as formulações dos materiais cimentícios com as NP, normalmente utilizam-se velocidades de mistura elevadas para garantir uma dispersão homogênea, pois as NP têm tendência a agregarem-se (Raki *et al.*, 2010; Heikal *et al.*, 2015).

**Tabela 4 - Alterações nos materiais cimentícios provocadas pela inserção de nano óxidos**

Tipo	$\phi$ (nm)	Teor mássico (%)	Conclusões
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	15	0-6	Verifica-se que o teor ótimo de adição de NP é de 1%, melhorando a resistência à compressão e o comportamento ao fogo, aumentando a densidade e acelerando a taxa de hidratação do cimento (Heikal <i>et al.</i> , 2015).
	27-43	0-4	Nenhuma mudança significativa foi observada a nível da resistência à compressão até aos 7 dias com adição das NP. No entanto verifica-se uma microestrutura mais densa com cristais maiores dentro da matriz de cimentícia nas formulações com NP (Barbhuiya <i>et al.</i> , 2014).
	100-1000	0-9	As NP em solução coloidal comportam-se muito melhor do que o NM em estado particulado. As NP agem como um agente reativo que aumenta a atividade pozolânica e melhora a microestrutura da pasta levando à melhoria da resistência mecânica à compressão em idades mais precoces (7 dias) (Campillo <i>et al.</i> , 2007).
	50		Verificou-se um aumento do módulo de elasticidade de 143% aos 28 dias na formulação com 5% de NP, enquanto na formulação com 7% obteve-se uma melhoria de 30% na resistência à compressão aos 7 dias. Constata-se também uma maior densidade e menor porosidade com a adição das NP (Li <i>et al.</i> , 2006b).
	<150	0-7	
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	13	0-2,5	Afetam as propriedades do betão fresco e endurecido. Melhoria significativa das propriedades mecânicas no caso da adição isolada de um só tipo de NP. Ligeira redução das propriedades mecânicas no caso da adição combinada de diferentes tipos de NP (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e SiO <sub>2</sub> ) (Oltulu and Şahin, 2011).
	20-60	0-2,5	
	12	0-2,5	
<b>SiO<sub>2</sub></b>	15	0-6	A resistência à compressão aumenta com teores de adição de NP até 4%; para teores superiores são observados decréscimos nesta propriedade. Verifica-se um acréscimo da resistência mecânica após a realização de tratamentos térmicos. Com a adição de superplastificante também se observam melhorias nas propriedades mecânicas. As formulações também demonstraram um bom comportamento ao fogo. Estes resultados são iguais para as pastas cimentícias com e sem escórias de alto-forno (Heikal <i>et al.</i> , 2014).
	10 ± 5	0-20	Observou-se um aumento significativo da resistência comparativamente à formulação com cinzas volantes após 3 dias de cura; também foram observadas melhorias na distribuição da dimensão dos poros nas formulações com NP (Li, 2004).
	40	0-12	Aumento da densificação da microestrutura (Jo <i>et al.</i> , 2007).
	5	0-5	A adição de NP acelera a formação do silicato de tricálcico hidratado (Björnström <i>et al.</i> , 2004).
	10 ± 5	0-3	Melhoria da resistência à abrasão (Li <i>et al.</i> , 2006a).
	9	0-2,5	Redução da quantidade de água de lubrificação na mistura e aumento da densidade aparente (Senff <i>et al.</i> , 2009).
	15	0-2	Redução da porosidade, melhoria da resistência à corrosão e do comportamento à compressão. Verifica-se existência de um efeito sinérgico com a cinza de casca de arroz (Pellegrini-Cervantes <i>et al.</i> , 2013).
<b>TiO<sub>2</sub></b>	15	0-5	Melhoria da resistência à abrasão (Li <i>et al.</i> , 2006a).
	20-50	0-5	Melhoria da resistência à compressão. Necessidade de utilizar maiores quantidades de superplastificante para garantir uma melhor dispersão (Guo <i>et al.</i> , 2012).

Analisando a Tabela 4 e as respetivas referências bibliográficas com mais detalhe, conclui-se genericamente que:

- A adição das NP, de forma geral, melhora as propriedades gerais em função dos teores, tipologias e dimensões dos NM. Esta melhoria deve-se essencialmente à densificação da microestrutura dos materiais cimentícios, aumentando a densidade e por sua vez reduzindo a porosidade;
- As NP funcionam como um substituto parcial do cimento, que podem ser combinadas com outros substitutos convencionais (ex.: escórias de alto forno, cinzas volantes e sílica de fumo), acelerando as reações pozolânicas nas idades iniciais;
- A adição das NP reduz a trabalhabilidade, no entanto esta é melhorada com adição de superplastificante.

Um investigador que tem dedicado os seus estudos ao uso de nano óxidos em produtos cimentícios é o Dr. Ali Nazari (Tabela 5). Este pesquisador e a sua equipa já analisaram o efeito da inserção de NP de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{ZnO}_2$  em betões comuns, betões autocompatíveis e betões com escórias de alto-forno (EAF). Os ensaios realizados focaram-se essencialmente na análise das propriedades mecânicas (compressão, flexão e tração), da morfologia/porosidade (absorção de água, porosimetria por intrusão de mercúrio, SEM) e das reações térmicas/cura (calorimetria de condução - Calor total (kJ/kg)/1º Pico e análise termogravimétrica - Perda de peso entre 110-650°C (%)) (Nazari and Riahi, 2010a to 2010e, 2011a to 2011v, 2012a to 2012f, 2013; Nazari *et al.*, 2010a to 2010h, 2011a, 2011b; Riahi and Nazari, 2011a, 2011b; Nazari, 2011a, 2011b; Khalaj and Nazari, 2012; Khoshakhlagh *et al.*, 2012; Nazari and Azimzadegan, 2012; Rafieipour *et al.*, 2012; Nazari and Safarnejad, 2013).

As quantidades de nano óxido usadas no betão comum foram de 0,5-2%, mostrando os melhores resultados as formulações com 1% com cura em água, e com 2% as que tiveram uma cura em água saturada de cal. Relativamente ao betão autocompatível foram utilizados teores de 1-5% de NP, demonstrando melhores resultados as formulações com 4% e com 1% de superplastificante. Em relação aos betões com EAF empregaram-se 1-4% de NP e a melhor formulação possuía 3% de nano óxidos e 45% de EAF (teores mássicos relativamente ao ligante cimentício). Os principais resultados que se podem retirar dos seus estudos encontram-se sumariados na Tabela 5 e as principais conclusões poderão ser sintetizadas através dos seguintes itens:

- A adição das NP, de forma geral, melhora o comportamento do betão aumentando as suas resistências mecânicas e diminuindo os seus teores de absorção de água;
- As NP funcionam como uma nano adição que aumenta a densidade do betão e reduz a porosidade significativamente;
- As NP são como um substituto parcial do cimento que acelera a formação de gel C-S-H, e como resultado, promove a cristalização da  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nas idades iniciais;
- A cura mais eficaz é realizada com água saturada de cal;
- A trabalhabilidade é reduzida com a adição das NP, contudo pode ser melhorada com adição de superplastificantes;
- O uso das NP acelera o aparecimento do primeiro pico de condutividade térmica no ensaio calorimétrico devido à aceleração da hidratação;
- A utilização das NP aumenta a perda de peso das amostras segundo o ensaio termogravimétrico, provavelmente associado a uma maior hidratação dos produtos.

**Tabela 5 - Resumo dos resultados da investigação de Ali Nazari - Variação relativa das propriedades comparativamente às formulações de controlo sem adição de NP**

Tipo de Betão	Tipo de NP	Resistências aos 28 dias (MPa)			Teor de absorção de H <sub>2</sub> O (%)	Total volume de poros (mL/g)	Diâmetro provável dos poros (nm)	Porosidade (%)	Calor total (kJ/kg)	1º Pico		
		Compressão	Tração	Flexão						Tempo (h)	Taxa (W/kg)	Perda de peso entre 110-650°C (%)
Comum com cura em água (1% NP)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15%	56%	18%	-56%	-6%	-27%	-9%	-11%	-21%	-3%	10%
	ZnO <sub>2</sub>	5%	61%	-	-53%	-4%	-14%	-6%	-22%	-29%	-19%	-4%
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13%	50%	5%	-57%	-13%	-30%	-16%	-13%	-21%	-3%	7%
	TiO <sub>2</sub>	18%	67%	25%	-54%	-10%	-31%	-13%	-15%	-29%	-10%	5%
	SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-19%	-14%	-35%	7%
	ZrO <sub>2</sub>	13%	83%	32%	-54%	-6%	-17%	-7%	-9%	-21%	-3%	16%
	FeO <sub>2</sub>	15%	56%	18%	-52%	-	-	-	-	-	-	-
	CuO	13%	72%	25%	-	-6%	-17%	-7%	-24%	-36%	-19%	-7%
Comum com cura em água saturada de cal (2% de NP)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44%	133%	-	-65%	-21%	-48%	-15%	-30%	-44%	-22%	-6%
	ZnO <sub>2</sub>	40%	133%	-	-65%	-3%	-8%	-6%	-32%	-44%	-22%	-13%
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33%	147%	13%	-69%	-27%	-49%	-22%	-32%	-44%	-22%	-8%
	TiO <sub>2</sub>	-	140%	21%	-66%	-25%	-50%	-19%	-33%	-44%	-27%	-11%
	SiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-30%	-38%	-53%	-7%
	ZrO <sub>2</sub>	51%	153%	-	-66%	-5%	-10%	-8%	-26%	-38%	-22%	-3%
	FeO <sub>3</sub>	-	153%	-	-65%	-	-	-	-	-	-	-
	CuO	44%	153%	21%	-	-5%	-10%	-8%	-40%	-50%	-38%	-20%
Autocompactável (4% de NP)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	75%	-	-72%	-	-	-	-	-	-	-
	ZnO <sub>2</sub>	42%	63%	12%	-69%	-33%	-36%	-22%	-37%	-58%	-34%	-16%
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	63%	50%	-73%	-	-	-	-	-	-	-
	TiO <sub>2</sub>	59%	81%	50%	-71%	-25%	-29%	-13%	-30%	-50%	-25%	-6%
	SiO <sub>2</sub>	74%	119%	64%	-73%	-9%	-14%	5%	-23%	-46%	-18%	4%
	ZrO <sub>2</sub>	51%	75%	57%	-70%	-29%	-32%	-18%	-34%	-54%	-29%	-11%
	FeO <sub>3</sub>	72%	94%	76%	-74%	-11%	-15%	3%	-24%	-46%	-20%	2%
	CuO	48%	69%	-	-	-30%	-34%	-19%	-35%	-54%	-31%	-12%
Escórias de alto-forno (3% NP)	SnO <sub>2</sub>	70%	94%	74%	-68%	-20%	-24%	-7%	-25%	-50%	-21%	0%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	57%	52%	31%	-46%	-24%	-27%	-17%	-20%	-23%	-32%	12%
	ZnO <sub>2</sub>	-	-	15%	-	-19%	-21%	-10%	-	-	-	-
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52%	52%	33%	-44%	-22%	-24%	-14%	-18%	-23%	-29%	12%
	TiO <sub>2</sub>	36%	33%	28%	-46%	-14%	-17%	-6%	-9%	-17%	-23%	8%
	SiO <sub>2</sub>	53%	48%	43%	-51%	-21%	-23%	-13%	-17%	-23%	-29%	21%
	CuO	47%	52%	30%	-53%	-26%	-28%	-18%	-	-	-	-

### 2.2.6. Betões e argamassas poliméricas com nanopartículas

O BP, também conhecido como betão de resina sintética, betão de resina plástica ou simplesmente como betão de resina, é um material de betão onde os agregados minerais são ligados e conglomerados entre si exclusivamente através dum ligante polimérico. Não contém cimento hidratado, embora o cimento Portland possa ser usado como adição (Ribeiro, 2006; ACI, 2009).

Os sistemas monoméricos/resinas mais utilizados como ligantes nos materiais de BP são os de poliéster insaturado, as resinas epoxídicas e as acrílicas. Por vezes, usam-se agentes acoplantes de silano para aumentar a resistência da ligação entre a matriz polimérica (orgânica) e os agregados (inorgânicos). A quantidade de ligante aplicada é geralmente reduzida (8 - 20 %, da massa total) e é normalmente determinada pela distribuição granulométrica da mistura dos agregados e pela viscosidade da matriz. (Ribeiro, 2006).



As propriedades dos materiais de BP dependem essencialmente da natureza do polímero ligante e do seu teor, assim como do tipo de agregado e respetiva distribuição granulométrica. Também têm um papel importante no desempenho final as adições/reforços tais como as fibras naturais ou sintéticas de reforço, os aditivos químicos ou outras adições específicas, bem como os processos de mistura e as técnicas de moldação e/ou aplicação (ACI, 2009; Haidar *et al.*, 2011).

Até à data existem poucos estudos relativos aos BP e AP com nanomateriais (Tabela 6), especialmente no que se refere à sua modificação com nano óxidos (Ribeiro *et al.*, 2010, 2013; Reis *et al.*, 2011a, 2011b) e da contribuição destes para a melhoria das propriedades ao fogo (Ribeiro *et al.*, 2010, 2013).

**Tabela 6 - Efeito dos nano óxidos nos betões/argamassas poliméricas com resinas epoxídicas**

Tipo	$\phi$ (nm)	Quantidade (%)	Conclusões
$\text{Al}_2\text{O}_3$	30-40	0-10	Diminuiu a resistência à flexão e à compressão, mas aumentou a rigidez (Reis <i>et al.</i> , 2011a, 2011b).
	45	0-5	Melhoria das resistências de flexão e compressão. Não houve melhorias relativas ao comportamento ao fogo (Ribeiro <i>et al.</i> , 2010, 2013).
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	20-60	0-10	Diminuiu a resistência à flexão e à compressão, mas aumentou a rigidez (Reis <i>et al.</i> , 2011a, 2011b).

É de salientar que até à data não existe nenhum trabalho referente aos materiais de BP/AP com resinas de poliéster insaturado que utilizem nano óxidos e que analisem o comportamento ao fogo e mecânico, a não ser os resultantes dos trabalhos desenvolvidos no âmbito do projeto PTDC/ECM/110162/2009 no qual se insere o presente trabalho de doutoramento (Sousa *et al.*, 2015a, 2015b).

### 2.2.7. Potenciais impactos do uso das nanopartículas na segurança ocupacional

A clara expansão do mercado nos últimos anos associado à nanotecnologia é visível na base de dados da Woodrow Wilson “Nanotechnology Consumer Products Inventory”, onde estão atualmente identificados 1814 produtos contendo NM, o que corresponde a um aumento de 12% relativamente ao ano anterior (Vance *et al.*, 2015). Estima-se que cerca de 20.000 Ton/ano de nano óxidos entram no sistema de águas/esgotos (15.600 Ton/ano de nano  $\text{TiO}_2$ , 3.700 Ton/ano de nano  $\text{ZnO}$  e 300 Ton/ano de nano  $\text{CeO}_2$ ) (Taylor *et al.*, 2015).

À escala nanométrica, as interações específicas dos nanomateriais com os sistemas vivos é um tópico de investigação crucial devido às preocupações relativas à sua toxicidade. Neste contexto, a produção em grande escala e o uso dos nanomateriais levantam algumas questões sobre os eventuais riscos toxicológicos e ambientais associados (Fleury *et al.*, 2013; Morrissey, 2007; Lin *et al.*, 2008; Lison *et al.*, 2008; Ostiguy *et al.*, 2009; Hussain *et al.*, 2010).

Estudos sobre a toxicidade das NP revelaram que devem analisar-se os diferentes parâmetros a elas associados, (ex.: a forma, a disposição, o revestimento, a superfície específica, a solubilidade, e o estado de agregação, entre outros) sendo estes alvo de muitos estudos recentes (Tabela 7). Aparentemente, as NP

apresentam características de reatividade química e toxicológicas diferenciadas, tendo um comportamento radicalmente diferente das suas homólogas à escala micro e macro (Fleury *et al.*, 2013; Lin *et al.*, 2008; Lison *et al.*, 2008; Ostiguy *et al.*, 2009, 2010).

**Tabela 7 - Potenciais impactos dos nano óxidos na saúde e segurança**

Nanomaterial	Sup.Esp. (m <sup>2</sup> /g) <sup>a</sup>	φ (nm)	Impactos
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35-43	40-47	Toxicidade moderada (Jeng and Swanson, 2006)
CuO	23	42	Citotóxico e lesões oxidativas no ADN (Karlsson <i>et al.</i> , 2008)
CuZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	18	29	Potencial indução de danos do ADN (Karlsson <i>et al.</i> , 2008)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	40	29	Toxicidade baixa (Karlsson <i>et al.</i> , 2008)
	50-245	25	Toxicidade moderada (Jeng and Swanson, 2006)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	20-30	Toxicidade baixa (Karlsson <i>et al.</i> , 2008)
SiO <sub>2</sub>	-	20 -50	Citotóxico (Wang <i>et al.</i> , 2009)
	268,01	15 ± 5	Altamente citotóxico (Lin <i>et al.</i> , 2006)
	52,48	46 ± 12	
TiO <sub>2</sub>	-	6,57	Genotóxico e citotóxico (Wang <i>et al.</i> , 2007b)
	50	30	Danos no ADN (Kang <i>et al.</i> , 2008)
	24	63	Citotóxico ou danos no ADN (Karlsson <i>et al.</i> , 2008)
	20-40	<40	Toxicidade moderada (Jeng and Swanson, 2006)
	-	25-85	Nenhuma toxicidade aguda óbvia (Wang <i>et al.</i> , 2007a)
ZnO	15	71	Citotóxico ou danos no ADN (Karlsson <i>et al.</i> , 2008)
	15-25	50-70	Altamente tóxico (Jeng and Swanson, 2006)

A exposição humana às NP pode ocorrer durante as várias fases do ciclo de vida dos NM (Figura 4), desde a sua produção à inclusão nos produtos (exposição ocupacional) até ao uso desses mesmos produtos (exposição do consumidor); a eliminação das NP e consequente acumulação no ambiente poderá constituir ainda uma outra fonte de exposição humana (exposição ambiental) (Som *et al.*, 2010, 2011).

A via mais provável de exposição humana a NP no ar é por inalação (Bonner, 2010; Ostiguy *et al.*, 2010). Contudo ao analisar o perigo relativo à utilização de NC verifica-se que estes apresentam um risco indireto com um potencial de exposição relativamente baixo visto que as NP se encontram aprisionadas dentro de uma matriz. No entanto, as vias de exposição e as informações de dosagem confiáveis de NP que são incorporados nas matrizes sólidas são difíceis de prever, sendo muitas vezes uma limitação para a realização de uma previsão e análise dos potenciais riscos associados a estes materiais. Os NM que provavelmente apresentam um maior risco para a saúde são as NP, em forma particulada, aglomerada ou em solução (Oberdorster *et al.*, 2005; Taylor *et al.*, 2015). Assim, o maior risco associado aos NC prende-se com o seu processamento e manufatura (e eventual incineração após o seu tempo de vida útil), e não com a sua utilização.

Dentro dos nanomateriais, os nano óxidos demonstram possuir vários potenciais impactos negativos para a saúde humana, mas, ao mesmo tempo, eles podem salvar vidas. Atualmente, este tipo de NP têm uma variedade de aplicações em imagiologia molecular e celular para a monitorização de terapias celulares, sendo muito útil para a prevenção de tumores (Cunningham *et al.*, 2005; Huh *et al.*, 2005; Jun *et al.*, 2005; Corot *et al.*, 2006).

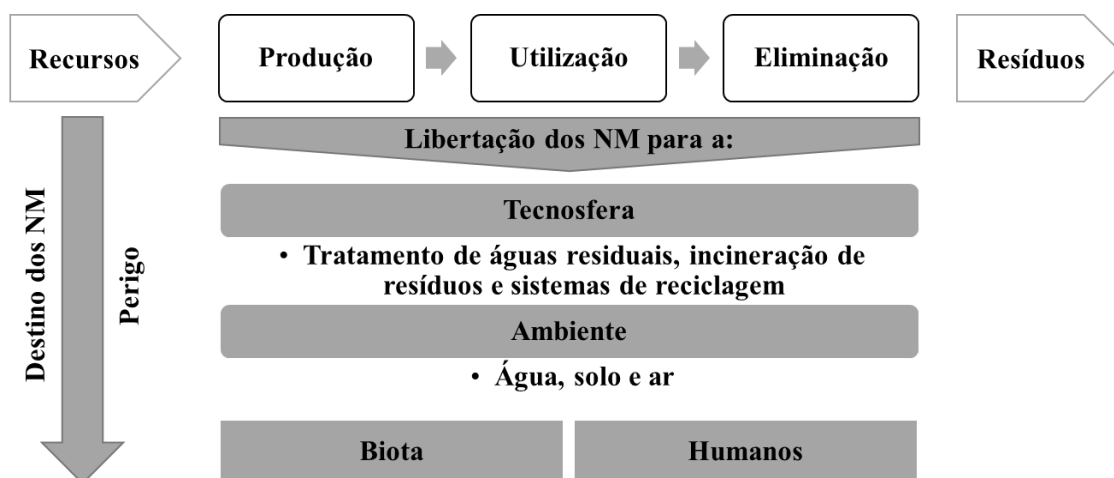


Figura 4 - Ciclo de vida dos produtos com NM

Pelo que foi mencionado, reconhece-se que o crescente desenvolvimento, produção e utilização de NM manufacturados tem conduzido a um aumento real da exposição humana e ambiental, especialmente no contexto ocupacional, com consequências para a saúde ainda desconhecidas (Kim *et al.*, 2014).

Assim sendo, verifica-se que ainda há um grande percurso a ser realizado até que os investigadores, produtores e demais utilizadores de NM possam estabelecer os conceitos toxicológicos básicos para as NP e produtos resultantes de forma a ser possível realizar uma avaliação mais precisa dos riscos associados ao seu processamento e manuseamento (Kim *et al.*, 2014).

## 2.3. Referências

ACI 503R-93 (2008), 2008. Use of epoxy Compounds with Concrete. ACI Committee 503, American Concrete Institute.

ACI 548.1R-09, 2009. Guide for the Use of Polymers in Concrete. ACI Committee 548, American Concrete Institute.

AMI, 2014. World Epoxy Resin Market: Markets, Products, Applications, Innovations, Chances & risks, Competition, Prospects to 2022. AMI - Acmite Market Intelligence, AMI Market Report (March 2014).

Barbhuiya, S., Mukherjee, S., Nikraz, H., 2014. Effects of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on early-age microstructural properties of cement paste. *Construction and Building Materials* 52, 189-193.

Baskaran, R., Sarojadevi, M., Vijayakumar, C., 2011. Unsaturated polyester nanocomposites filled with nano alumina. *Journal of Materials Science* 46, 4864-4871.

Björnström, J., Martinelli, A., Matic, A., Börjesson, L., Panas, I., 2004. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement. *Chemical Physics Letters* 392, 242-248.

- Bonner, J.C., 2010. Nanoparticles as a Potential Cause of Pleural and Interstitial Lung Disease. *Proceedings of the American Thoracic Society* 7, 138-141.
- Bourbigot, S., Duquesne, S., 2007. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities. *Journal of Materials Chemistry*, 17, 2283-2300.
- Campillo, I., Guerrero, A., Dolado, J.S., Porro, A., Ibáñez, J.A., Goñi, S., 2007. Improvement of initial mechanical strength by nanoalumina in belite cements. *Materials Letters* 61, 1889-1892.
- Chatterjee, A., Islam, M.S., 2008. Fabrication and characterization of TiO<sub>2</sub>-epoxy nanocomposite. *Materials Science and Engineering: A* 487, 574-585.
- Chen, C., Morgan, A.B., 2009. Mild processing and characterization of silica epoxy hybrid nanocomposite. *Polymer* 50, 6265-6273.
- Chen, Y., Zhou, S., Chen, G., Wu, L., 2005. Preparation and characterization of polyester/silica nanocomposite resins. *Progress in Organic Coatings* 54, 120-126.
- Chivas, C., Guillaume, E., Sainrat, A., Barbosa, V., 2009. Assessment of risks and benefits in the use of flame retardants in upholstered furniture in continental Europe. *Fire Safety Journal* 44, 801-807.
- Corot, C., Robert, P., Idée, J.-M., Port, M., 2006. Recent advances in iron oxide nanocrystal technology for medical imaging. *Advanced Drug Delivery Reviews* 58, 1471-1504.
- Cote, Arthur E., 2008. History of Fire Protection Engineering. *Fire Protection Engineering* 10, 28-36.
- Crossley, R., Schubel, P., Stevenson, A., 2014. Furan matrix and flax fibre as a sustainable renewable composite: Mechanical and fire-resistant properties in comparison to phenol, epoxy and polyester. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 33, 58-68.
- Cunningham, C.H., Arai, T., Yang, P.C., McConnell, M.V., Pauly, J.M., Conolly, S.M., 2005. Positive contrast magnetic resonance imaging of cells labeled with magnetic nanoparticles. *Magnetic Resonance in Medicine* 53, 999-1005.
- Deng, S., Ye, L., Friedrich, K., 2007. Fracture behaviours of epoxy nanocomposites with nano-silica at low and elevated temperatures. *Journal of Materials Science* 42, 2766-2774.
- Du, N., Jain, Y., Shukla, A., 2006. Effect Particle Size Fracture Behavior Polyester Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composites. *SEM Annual Conference & Exposition on Experimental and Applied Mechanics*, 4-7 June 2006, St. Louis, Unit States of America, 1-6.
- Evora, V., Jain, N., Shukla, A., 2005. Stress intensity factor and crack velocity relationship for polyester/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Experimental Mechanics* 45, 153-159.
- Evora, V.M.F., Shukla, A., 2003. Fabrication, characterization, and dynamic behavior of polyester/TiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Materials Science and Engineering A* 361, 358-366.
- Fleury, D., Bomfim, J.A.S., Vignes, A., Girard, C., Metz, S., Muñoz, F., R'Mili, B., Ustache, A., Guiot, A., Bouillard, J.X., 2013. Identification of the main exposure scenarios in the production of CNT-polymer nanocomposites by melt-moulding process. *Journal of Cleaner Production* 53, 22-36.

- Fu, J.-F., Shi, L.-Y., Zhong, Q.-D., Chen, Y., Chen, L.-Y., 2011. Thermally conductive and electrically insulative nanocomposites based on hyperbranched epoxy and nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles modified epoxy resin. *Polymers for Advanced Technologies* 22, 1032-1041.
- GA, 2014. World Fire Statistics. GA – The Geneva Association, Bulletin No. 29 (April 2014).
- Gorninski, J.P., Dal Molin, D.C., Kazmierczak, C.S., 2007. Comparative assessment of isophthalic and orthophthalic polyester polymer concrete: Different costs, similar mechanical properties and durability. *Construction and Building Materials* 21, 546-555.
- Guerra, A.M., Coelho, J.A., Leitão, R.E., 2006. Fenomenologia da combustão e extintores. Escola Nacional de Bombeiros, Sintra.
- Guo, M.-Z., Ling, T.-C., Poon, C.-S., 2012. TiO<sub>2</sub>-based self-compacting glass mortar: Comparison of photocatalytic nitrogen oxide removal and bacteria inactivation. *Building and Environment* 53, 1-6.
- Guo, Z., Lei, K., Li, Y., Ng, H.W., Prikhodko, S., Hahn, H.T., 2008. Fabrication and characterization of iron oxide nanoparticles reinforced vinyl-ester resin nanocomposites. *Composites Science and Technology* 68, 1513-1520.
- Guo, Z., Wei, S., Shedd, B., Scaffaro, R., Pereira, T., Hahn, H.T., 2007. Particle surface engineering effect on the mechanical, optical and photoluminescent properties of ZnO/vinyl-ester resin nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry* 17, 806-813.
- Haidar, M., Ghorbel, E., Toutanji, H., 2011. Optimization of the formulation of micro-polymer concretes. *Construction and Building Materials* 25, 1632-1644.
- Hartmann, P.C., Bürgi, D., Giger, W., 2004. Organophosphate flame retardants and plasticizers in indoor air. *Chemosphere* 57, 781-787.
- Heikal, M., Ali, A.I., Ismail, M.N., Ibrahim, S.A.N.S., 2014. Behavior of composite cement pastes containing silica nano-particles at elevated temperature. *Construction and Building Materials* 70, 339-350.
- Heikal, M., Ismail, M.N., Ibrahim, N.S., 2015. Physico-mechanical, microstructure characteristics and fire resistance of cement pastes containing Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-particles. *Construction and Building Materials* 91, 232-242.
- Hirschler, M.M., 2015. Flame retardants and heat release: review of data on individual polymers. *Fire and Materials* 39, 232-258.
- Huh, Y.-M., Jun, Y.-W., Song, H.-T., Kim, S., Choi, J.-S., Lee, J.-H., Yoon, S., Kim, K.-S., Shin, J.-S., Suh, J.-S., Cheon, J., 2005. In Vivo Magnetic Resonance Detection of Cancer by Using Multifunctional Magnetic Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* 127, 12387-12391.
- Hussain, S., Thomassen, L., Ferecatu, I., Borot, M.-C., Andreau, K., Martens, J., Fleury, J., Baeza-Squiban, A., Marano, F., Boland, S., 2010. Carbon black and titanium dioxide nanoparticles elicit distinct apoptotic pathways in bronchial epithelial cells. *Particle and Fibre Toxicology* 7, 10.

- Jeng, H.A., Swanson, J., 2006. Toxicity of Metal Oxide Nanoparticles in Mammalian Cells. *Journal of Environmental Science and Health: Part A* 41, 2699-2711.
- Jiang, W., Jin, F.-L., Park, S.-J., 2012. Thermo-mechanical behaviors of epoxy resins reinforced with nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18, 594-596.
- Jo, B.-W., Kim, C.-H., Tae, G.-h., Park, J.-B., 2007. Characteristics of cement mortar with nano-SiO<sub>2</sub> particles. *Construction and Building Materials* 21, 1351-1355.
- Jun, Y.-W., Huh, Y.-M., Choi, J.-S., Lee, J.-H., Song, H.-T., Kim, S., Yoon, S., Kim, K.-S., Shin, J.-S., Suh, J.-S., Cheon, J., 2005. Nanoscale Size Effect of Magnetic Nanocrystals and Their Utilization for Cancer Diagnosis via Magnetic Resonance Imaging. *Journal of the American Chemical Society* 127, 5732-5733.
- Kang, S.J., Kim, B.M., Lee, Y.J., Chung, H.W., 2008. Titanium dioxide nanoparticles trigger p53-mediated damage response in peripheral blood lymphocytes. *Environmental and Molecular Mutagenesis* 49, 399-405.
- Karlsson, H.L., Cronholm, P., Gustafsson, J., Möller, L., 2008. Copper Oxide Nanoparticles Are Highly Toxic: A Comparison between Metal Oxide Nanoparticles and Carbon Nanotubes. *Chemical Research in Toxicology* 21, 1726-1732.
- Khalaj, G., Nazari, A., 2012. Modeling split tensile strength of high strength self compacting concrete incorporating randomly oriented steel fibers and SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Composites Part B: Engineering* 43, 1887-1892.
- Khoshakhlagh, A., Nazari, A., Khalaj, G., 2012. Effects of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles on Water Permeability and Strength Assessments of High Strength Self-Compacting Concrete. *Journal of Materials Science & Technology* 28, 73-82.
- Kim, Y.R., Park, S.H., Lee, J.K., Jeong, J., Kim, J.H., Meang, E.H., Yoon, T.H., Lim, S.T., Oh, J.M., An, S.S.A., Kim, M.K., 2014. Organization of research team for nano-associated safety assessment in effort to study nanotoxicology of zinc oxide and silica nanoparticles. *International Journal of Nanomedicine* 9, 3-10.
- Lee, S.H., Choi, Y., 2014. Effect of nano-sized oxide particles on thermal and electrical properties of epoxy silica composites. *The Physics of Metals and Metallography* 115, 1295-1299.
- Li, G., 2004. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub>. *Cement and Concrete Research* 34, 1043-1049.
- Li, H., Zhang, M.-h., Ou, J.-p., 2006a. Abrasion resistance of concrete containing nano-particles for pavement. *Wear* 260, 1262-1266.
- Li, H., Zhang, Z., Ma, X., Hu, M., Wang, X., Fan, P., 2007. Synthesis and characterization of epoxy resin modified with nano-SiO<sub>2</sub> and  $\gamma$ -glycidoxypolytrimethoxy silane. *Surface and Coatings Technology* 201, 5269-5272.
- Li, Z., Okamoto, K., Ohki, Y., Tanaka, T., 2010. Effects of Nano-filler Addition on Partial Discharge Resistance and Dielectric Breakdown Strength of Micro-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Epoxy Composite. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 17, 653-661.

- Li, Z., Wang, H., He, S., Lu, Y., Wang, M., 2006b. Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite. *Materials Letters* 60, 356-359.
- Lin, P., Chen, J.-W., Chang, L.W., Wu, J.-P., Redding, L., Chang, H., Yeh, T.-K., Yang, C.S., Tsai, M.-H., Wang, H.-J., Kuo, Y.-C., Yang, R.S.H., 2008. Computational and Ultrastructural Toxicology of a Nanoparticle, Quantum Dot 705, in Mice. *Environmental Science & Technology* 42, 6264-6270.
- Lin, W., Huang, Y.-w., Zhou, X.-D., Ma, Y., 2006. In vitro toxicity of silica nanoparticles in human lung cancer cells. *Toxicology and Applied Pharmacology* 217, 252-259.
- Lison, D., Thomassen, L.C.J., Rabolli, V., Gonzalez, L., Napierska, D., Seo, J.W., Kirsch-Volders, M., Hoet, P., Kirschhock, C.E.A., Martens, J.A., 2008. Nominal and Effective Dosimetry of Silica Nanoparticles in Cytotoxicity Assays. *Toxicological Sciences* 104, 155-162.
- Lucintel (2010) The Global Unsaturated Polyester Resin (UPR) Market 2010–2015: Trends, Forecast and Opportunity Analysis. Lucintel, Market Report (February 2010).
- Majeed, K.J., 2013. Improvement of Thermal Conductivity of Nano MgO/Epoxy Composites for Electrical Insulation Materials. In: 3rd International Advances in Applied Physics and Materials Science Congress, 24-28 April, 2013, Antalya, Turkey, 1569, 304-308.
- Mariappan, T., Wilkie, C.A., 2012. Combinations of Elements: a New Paradigm for Fire Retardancy. *Macromolecular Chemistry and Physics* 213, 1987-1995.
- Medina, R., Hauptert, F., Schlarb, A., 2008. Improvement of tensile properties and toughness of an epoxy resin by nanozirconium-dioxide reinforcement. *Journal of Materials Science* 43, 3245-3252.
- Miguel, A.S.S.R., 2014. Manual de higiene e segurança do trabalho. Porto Editora.
- Moreira, D.C., Sphaier, L.A., Reis, J.M.L., Nunes, L.C.S., 2011. Experimental investigation of heat conduction in polyester–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and polyester–CuO nanocomposites. *Experimental Thermal and Fluid Science* 35, 1458-1462.
- Morrissey, S.R., 2007. Setting priorities for nanotech. *Chemical & Engineering News* 85, 29-32.
- Mouritz, A.P., Gibson, A.G., 2006. Fire Properties of Polymer Composite Materials. Gladwell, G.M.L. (Ed.), Springer, The Netherlands.
- Nazari, A., 2011a. The effects of curing medium on flexural strength and water permeability of concrete incorporating TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Materials and Structures* 44, 773-786.
- Nazari, A., 2011b. TiO<sub>2</sub> nanoparticles effects on properties of concrete using ground granulated blast furnace slag as binder. *Science China Technological Sciences* 54, 3109–3118.
- Nazari, A., Azimzadegan, T., 2012. Prediction the effects of ZnO<sub>2</sub> nanoparticles on splitting tensile strength and water absorption of high strength concrete. *Materials Research* 15, 440-454.
- Nazari, A., Rafieipour, M.H., Riahi, S., 2011a. The effects of CuO nanoparticles on properties of self compacting concrete with GGBFS as binder. *Materials Research*, 307-316.

- Nazari, A., Riahi, S., 2010a. Computer-aided prediction of physical and mechanical properties of high strength cementitious composite containing Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Nano* 5, 301-318.
- Nazari, A., Riahi, S., 2010b. The effect of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on water permeability and thermal and mechanical properties of high strength self-compacting concrete. *Materials Science and Engineering: A* 528, 756-763.
- Nazari, A., Riahi, S., 2010c. The effects of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength self compacting concrete. *Materials Research* 13, 551-556.
- Nazari, A., Riahi, S., 2010d. Microstructural, thermal, physical and mechanical behavior of the self compacting concrete containing SiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Materials Science and Engineering: A* 527, 7663-7672.
- Nazari, A., Riahi, S., 2010e. ZrO<sub>2</sub> nanoparticles effects on split tensile strength of self compacting concrete. *Materials Research* 13, 485-495.
- Nazari, A., Riahi, S., 2011a. Abrasion resistance of concrete containing SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in different curing media. *Energy and Buildings* 43, 2939-2946.
- Nazari, A., Riahi, S., 2011b. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in concrete and different curing media. *Energy and Buildings* 43, 1480-1488.
- Nazari, A., Riahi, S., 2011c. Assessment of the effects of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on water permeability, workability, and setting time of concrete. *Journal of Composite Materials* 45, 923-930.
- Nazari, A., Riahi, S., 2011d. Computer-aided design of the effects of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on split tensile strength and water permeability of high strength concrete. *Science China Technological Sciences* 54, 663-675.
- Nazari, A., Riahi, S., 2011e. Computer-aided design of the effects of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on split tensile strength and water permeability of high strength concrete. *Materials & Design* 32, 3966-3979.
- Nazari, A., Riahi, S., 2011f. Computer-aided prediction of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles' effects on tensile strength and percentage of water absorption of concrete specimens. *Neural Computing & Applications*, 21, 1651-1667.
- Nazari, A., Riahi, S., 2011g. Effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on properties of self compacting concrete with ground granulated blast furnace slag (GGBFS) as binder. *Science China Technological Sciences* 54, 2327-2338.
- Nazari, A., Riahi, S., 2011h. The effects of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on strength assessments and water permeability of concrete in different curing media. *Materials Science and Engineering: A* 528, 1173-1182.
- Nazari, A., Riahi, S., 2011i. The effects of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete. *Composites Part B: Engineering* 42, 570-578.
- Nazari, A., Riahi, S., 2011j. The effects of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on physical, thermal and mechanical properties of concrete using ground granulated blast furnace slag as binder. *Materials Science and Engineering: A* 528, 2085-2092.



- Nazari, A., Riahi, S., 2011k. The effects of zinc dioxide nanoparticles on flexural strength of self-compacting concrete. *Composites Part B: Engineering* 42, 167-175.
- Nazari, A., Riahi, S., 2011l. The effects of ZnO<sub>2</sub> nanoparticles on properties of concrete using ground granulated blast furnace Slag as binder. *Materials Research*, 14, 299-306.
- Nazari, A., Riahi, S., 2011m. The Effects of ZnO<sub>2</sub> nanoparticles on strength assessments and water permeability of concrete in different curing media. *Materials Research* 14, 178-188.
- Nazari, A., Riahi, S., 2011n. Improvement compressive strength of concrete in different curing media by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Materials Science and Engineering: A* 528, 1183-1191.
- Nazari, A., Riahi, S., 2011o. Limewater effects on properties of ZrO<sub>2</sub> nanoparticle blended cementitious composite. *Journal of Composite Materials* 45, 639-644.
- Nazari, A., Riahi, S., 2011p. Optimization mechanical properties of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticle binary blended cementitious composite. *Journal of Composite Materials* 45, 943-948.
- Nazari, A., Riahi, S., 2011q. Prediction split tensile strength and water permeability of high strength concrete containing TiO<sub>2</sub> nanoparticles by artificial neural network and genetic programming. *Composites Part B: Engineering* 42, 473-488.
- Nazari, A., Riahi, S., 2011r. The role of SiO<sub>2</sub> nanoparticles and ground granulated blast furnace slag admixtures on physical, thermal and mechanical properties of self compacting concrete. *Materials Science and Engineering: A* 528, 2149-2157.
- Nazari, A., Riahi, S., 2011s. Splitting tensile strength of concrete using ground granulated blast furnace slag and SiO<sub>2</sub> nanoparticles as binder. *Energy and Buildings* 43, 864-872.
- Nazari, A., Riahi, S., 2011t. TiO<sub>2</sub> nanoparticles effects on physical, thermal and mechanical properties of self compacting concrete with ground granulated blast furnace slag as binder. *Energy and Buildings* 43, 995-1002.
- Nazari, A., Riahi, S., 2011u. Effects of CuO Nanoparticles on Microstructure, Physical, Mechanical and Thermal Properties of Self-Compacting Cementitious Composites. *Journal of Materials Science & Technology* 27, 81-92.
- Nazari, A., Riahi, S., 2011v. Effects of CuO nanoparticles on compressive strength of self-compacting concrete. *Sadhana* 36, 371-391.
- Nazari, A., Riahi, S., 2012a. Computer-aided Prediction of the ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles' Effects on Tensile Strength and Percentage of Water Absorption of Concrete Specimens. *Journal of Materials Science & Technology* 28, 83-96.
- Nazari, A., Riahi, S., 2012b. Effects of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on properties of SCC with GGBFS binder. *Magazine of Concrete Research* 64, 433-444.
- Nazari, A., Riahi, S., 2012c. The effects of SnO<sub>2</sub> nanoparticles on physical and mechanical properties of high-strength self-compacting concrete. *Journal of Experimental Nanoscience* 7, 559-577.

- Nazari, A., Riahi, S., 2012d. The effects of ZnO<sub>2</sub> nanoparticles on split tensile strength of self-compacting concrete. *Journal of Experimental Nanoscience* 7, 491-512.
- Nazari, A., Riahi, S., 2012e. Optimizing Mechanical Properties of Binary Blended Concrete Utilizing CuO Nanoparticles. *International Journal of Damage Mechanics* 21, 81-96.
- Nazari, A., Riahi, S., 2012f. SiO<sub>2</sub> nanoparticles' effects on properties of concrete using ground granulated blast furnace slag as binder. *Magazine of Concrete Research* 64, 295-306.
- Nazari, A., Riahi, S., 2013. The effects of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles on strength assessments and water permeability of concrete in different curing media. *Journal of Experimental Nanoscience* 8, 413-433.
- Nazari, A., Riahi, S., Riahi, S., Shamekhi, S.F., Khademno, A., 2010a. Assessment of the effects of the cement paste composite in presence TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of American Science* 6, 43-46.
- Nazari, A., Riahi, S., Riahi, S., Shamekhi, S.F., Khademno, A., 2010b. Benefits of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in concrete mixing matrix. *Journal of American Science* 6, 102-106.
- Nazari, A., Riahi, S., Riahi, S., Shamekhi, S.F., Khademno, A., 2010c. The effects of incorporation Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on tensile and flexural strength of concrete. *Journal of American Science* 6, 90-93.
- Nazari, A., Riahi, S., Riahi, S., Shamekhi, S.F., Khademno, A., 2010d. Embedded ZrO<sub>2</sub> nanoparticles mechanical properties monitoring in cementitious composites. *Journal of American Science* 6, 86-89.
- Nazari, A., Riahi, S., Riahi, S., Shamekhi, S.F., Khademno, A., 2010e. Improvement the mechanical properties of the cementitious composite by using TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of American Science* 6, 98-101.
- Nazari, A., Riahi, S., Riahi, S., Shamekhi, S.F., Khademno, A., 2010f. Influence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles on the compressive strength and workability of blended concrete. *Journal of American Science* 6, 6-9.
- Nazari, A., Riahi, S., Riahi, S., Shamekhi, S.F., Khademno, A., 2010g. An investigation on the strength and workability of cement based concrete performance by using ZrO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of American Science* 6, 29-33.
- Nazari, A., Riahi, S., Riahi, S., Shamekhi, S.F., Khademno, A., 2010h. Mechanical properties of cement mortar with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Journal of American Science* 6, 94-97.
- Nazari, A., Safarnejad, M.G., 2013. Prediction early age compressive strength of OPC-based geopolymers with different alkali activators and seashell powder by gene expression programming. *Ceramics International* 39, 1433-1442.
- Nehete, K., Sharma, R.A., Chaudhari, L., Bhattacharya, S., Singal, V., D'Melo, D., 2012. Study of Erosion Resistance and Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Based Nano-composites. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 19, 373-382.
- Nikje, M.M.A., Khanmohammad, M., Garmarudi, A.B., Ghasemi, K., 2008. Analysis of Variance (ANOVA) for Optimizing the Nano-SiO<sub>2</sub> Content of High Performance Epoxy Nanocomposites. *Journal of Macromolecular Science: Part A* 46, 116-120.

- Oberdorster, G., Maynard, A., Donaldson, K., Castranova, V., Fitzpatrick, J., Ausman, K., Carter, J., Karn, B., Kreyling, W., Lai, D., Olin, S., Monteiro-Riviere, N., Warheit, D., Yang, H., 2005. Principles for characterizing the potential human health effects from exposure to nanomaterials: elements of a screening strategy. *Particle and Fibre Toxicology* 2, 8–43.
- Oltulu, M., Şahin, R., 2011. Single and combined effects of nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders on compressive strength and capillary permeability of cement mortar containing silica fume. *Materials Science and Engineering: A* 528, 7012-7019.
- Omrani, A., Rostami, A.A., 2009. Understanding the effect of nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition upon the properties of epoxy-based hybrid composites. *Materials Science and Engineering: A* 517, 185-190.
- Ostiguy, C., Roberge, B., Ménard, L., Endo, C.A., 2009. A good practice guide for safe work with nanoparticles: The Quebec approach. *Journal of Physics: Conference Series* 151, 012037.
- Ostiguy, C., Roberge, B., Woods, C., Soucy, B., 2010. Engineered Nanoparticles: Current Knowledge about OHS Risks and Prevention Measures. IRSST - Institut de Recherche Robert-Sauvé en Santé et en Sécurité du Travail, Report R-656 (July 2010).
- Peck, M.D., 2011. Epidemiology of burns throughout the world. Part I: Distribution and risk factors. *Burns* 37, 1087-1100.
- Pellegrini-Cervantes, M.J., Almeraya-Calderon, F., Borunda-Terrazas, A., Bautista-Margulis, R.G., Chacon-Nava, J.G., Fajardo-San-Miguel, G., Almaral-Sanchez, J.L., Barrios-Durstewitz, C.P., Martinez-Villafane, A., 2013. Corrosion Resistance, Porosity and Strength of Blended Portland Cement Mortar Containing Rice Husk Ash and Nano-SiO<sub>2</sub>. *International Journal of Electrochemical Science* 8, 10697-10710.
- Peng, G., Li, Q., Yang, Y., Wang, H., 2009. Degradation of nano ZnO-glass fiber-unsaturated polyester composites. *Journal of Applied Polymer Science* 114, 2128-2133.
- Peng, G., Li, Q., Yang, Y., Wang, H., Li, W., 2008. Effects of nano ZnO on strength and stability of unsaturated polyester composites. *Polymers for Advanced Technologies* 19, 1629-1634.
- Pólka, M., 2008. The influence of flame retardant additives on fire properties of epoxy materials. *Journal of Civil Engineering and Management* 14, 45-48.
- Rafieipour, M.H., Nazari, A., Mohandesi, M.A., Khalaj, G., 2012. Improvement compressive strength of cementitious composites in different curing media by incorporating ZrO<sub>2</sub> nanoparticles. *Materials Research* 15, 177-184.
- Raki, L., Beaudoin, J., Alizadeh, R., Makar, J., Sato, T., 2010. Cement and concrete nanoscience and nanotechnology. *Materials* 3, 918-942.
- Ray, S.S., Okamoto, M., 2003. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science* 28, 1539-1641.

- Reis, J.M.L., Moreira, D.C., Nunes, L.C.S., Sphaier, L.A., 2011a. Evaluation of the fracture properties of polymer mortars reinforced with nanoparticles. *Composite Structures* 93, 3002-3005.
- Reis, J.M.L., Moreira, D.C., Nunes, L.C.S., Sphaier, L.A., 2011b. Experimental investigation of the mechanical properties of polymer mortars with nanoparticles. *Materials Science and Engineering: A* 528, 6083-6085.
- Riahi, S., Nazari, A., 2011a. Compressive strength and abrasion resistance of concrete containing SiO<sub>2</sub> and CuO nanoparticles in different curing media. *Science China Technological Sciences* 54, 2349-2357.
- Riahi, S., Nazari, A., 2011b. Physical, mechanical and thermal properties of concrete in different curing media containing ZnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Energy and Buildings* 43, 1977-1984.
- Ribeiro, M.C.S., 2006. New polymer mortar formulations: development, characterization and application forms. PhD thesis - Mechanical Engineering. Faculty of Engineering of the University of Porto (FEUP), Porto.
- Ribeiro, M.C.S., Pereira, C.M.C., Martins, M.S.S., Marques, A.T., Ferreira, A.J.M., 2010. Effects of micro and nano-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles on mechanical behaviour and fire reaction properties of epoxy polymer mortars. In: 13th International Congress on Polymers in Concrete Proceedings, 10-12 February 2010, Madeira Islands, Portugal, 257-265.
- Ribeiro, M.C.S., Pereira, C.M.C., Nóvoa, P.R.O., Sousa, S.P.B., Ferreira, A.J.M., 2013. Fire Reaction and Mechanical Performance Analyses of Polymer Concrete Materials with Micro and Nano Alumina Particles. *Restoration of Buildings and Monuments* 19, 195-202.
- Ribeiro, M.C.S., Rodrigues, J.A., Ferreira, A.J.M., Marques, A.T., 2008. Fire Behaviour Enhancement of Epoxy Polymer Mortars Modified with Flame Retardant Systems. *Advanced Materials Forum* 587-588, 903-908.
- Sajjad, M., Feichtenschlager, B., Pabisch, S., Svehla, J., Koch, T., Seidler, S., Peterlik, H., Kickelbick, G., 2012. Study of the effect of the concentration, size and surface chemistry of zirconia and silica nanoparticle fillers within an epoxy resin on the bulk properties of the resulting nanocomposites. *Polymer International* 61, 274-285.
- Senff, L., Labrincha, J.A., Ferreira, V.M., Hotza, D., Repette, W.L., 2009. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. *Construction and Building Materials* 23, 2487-2491.
- Shi, G., Zhang, M.Q., Rong, M.Z., Wetzal, B., Friedrich, K., 2004. Sliding wear behavior of epoxy containing nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles with different pretreatments. *Wear* 256, 1072-1081.
- Singh, L.P., Karade, S.R., Bhattacharyya, S.K., Yousuf, M.M., Ahalawat, S., 2013. Beneficial role of nanosilica in cement based materials - A review. *Construction and Building Materials* 47, 1069-1077.
- Singha, S., Thomas, M.J., 2008. Dielectric properties of epoxy nanocomposites. *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on Communications* 15, 12-23.

- Som, C., Berges, M., Chaudhry, Q., Dusinska, M., Fernandes, T.F., Olsen, S.I., Nowack, B., 2010. The importance of life cycle concepts for the development of safe nanoproducts. *Toxicology* 269, 160-169.
- Som, C., Wick, P., Krug, H., Nowack, B., 2011. Environmental and health effects of nanomaterials in nanotextiles and façade coatings. *Environment International* 37, 1131-1142.
- Sousa, S.P.B., Ribeiro, M.C.S., Nóvoa, P.R.O., Pereira, C.M., Ferreira, A.J.M., 2015a. Argamassas poliméricas modificadas com nano óxidos. PATORREB 2015- 5ª Conferência sobre Patologia e Reabilitação de Edifícios, 26-28 março 2015 Porto, Portugal, 577-582.
- Sousa, S.P.B., Ribeiro, M.C.S., Nóvoa, P.R.O., Pereira, C.M., Ferreira, A.J.M., 2015b. Mechanical Behaviour Assessment Of Unsaturated Polyester Polymer Mortars Filled With Nano-Sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> And ZrO<sub>2</sub> Particles. In: *Materiais 2015- VII International Materials Symposium | XVII Conference of Sociedade Portuguesa dos Materiais*, 21-23 June 2015, Porto, Portugal, (paper 344/pen-drive).
- SpecialChem, 2014a. Flame Retardant Market to Reach Upto USD 10,340 Mn by 2019, Predicts MarketsandMarkets. <http://polymer-additives.specialchem.com/news/industry-news/flame-retardant-market-to-reach-upto-usd-10340-mn-by-2019-predicts-marketsandmarkets>
- SpecialChem, 2014b. Global Market for Non-halogenated FRs to Reach USD 2.54 Bn by 2020: Grand View Research. <http://polymer-additives.specialchem.com/news/industry-news/global-market-for-non-halogenated-frs-to-reach-usd-254-bn-by-2020-grand-view-research>
- SpecialChem, 2015. Global Polymer Nanocomposites Market to Reach USD5,100 Million by 2020: M&M. <http://polymer-additives.specialchem.com/news/industry-news/polymer-nanocomposites-market-to-reach-usd5100-million-by-2020mm>
- Suh, D.J., Lim, Y.T., Park, O.O., 2000. The property and formation mechanism of unsaturated polyester-layered silicate nanocomposite depending on the fabrication methods. *Polymer* 41, 8557-8563.
- Suihkonen, R., Nevalainen, K., Orell, O., Honkanen, M., Tang, L., Zhang, H., Zhang, Z., Vuorinen, J., 2012. Performance of epoxy filled with nano- and micro-sized Magnesium hydroxide. *Journal of Materials Science* 47, 1480-1488.
- Šupová, M., Martynková, G.S., Barabaszová, K., 2011. Effect of Nanofillers Dispersion in Polymer Matrices: A Review. *Science of Advanced Materials* 3, 1-25.
- Svehla, J., Feichtenschlager, B., Schmidt, T., Holzinger, D., Kickelbick, G., 2011. Sol-gel processing at increased temperatures: the formation of polyester nanocomposites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 57, 287-298.
- Taylor, A.A., Marcus, I.M., Guysi, R.L., Walker, S.L., 2015. Metal Oxide Nanoparticles Induce Minimal Phenotypic Changes in a Model Colon Gut Microbiota. *Environmental Engineering Science*, 32, 602-612.
- Tibiletti, L., Longuet, C., Ferry, L., Coutelen, P., Mas, A., Robin, J.-J., Lopez-Cuesta, J.-M., 2011. Thermal degradation and fire behaviour of unsaturated polyesters filled with metallic oxides. *Polymer Degradation and Stability* 96, 67-75.

- Torgal, F. P., Labrincha, J.A., 2013. The future of construction materials research and the seventh UN Millennium Development Goal: A few insights. *Construction and Building Materials* 40, 729-737.
- Torgal, F. P., Jalali, S., 2011. Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. *Construction and Building Materials* 25, 582-590.
- Torgal, F.P., Jalali, S., 2011. Nanotechnology: Advantages and drawbacks in the field of construction and building materials. *Construction and Building Materials* 25, 582-590.
- Vance, M.E., Kuiken, T., Vejerano, E.P., McGinnis, S.P., Hochella, M.F., Jr., Rejeski, D., Hull, M.S., 2015. Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 6, 1769-1780.
- Wang, F., Gao, F., Lan, M., Yuan, H., Huang, Y., Liu, J., 2009. Oxidative stress contributes to silica nanoparticle-induced cytotoxicity in human embryonic kidney cells. *Toxicology in Vitro* 23, 808-815.
- Wang, J., Zhou, G., Chen, C., Yu, H., Wang, T., Ma, Y., Jia, G., Gao, Y., Li, B., Sun, J., Li, Y., Jiao, F., Zhao, Y., Chai, Z., 2007a. Acute toxicity and biodistribution of different sized titanium dioxide particles in mice after oral administration. *Toxicology Letters* 168, 176-185.
- Wang, J.J., Sanderson, B.J.S., Wang, H., 2007b. Cyto- and genotoxicity of ultrafine TiO<sub>2</sub> particles in cultured human lymphoblastoid cells. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis* 628, 99-106.
- Wang, L., He, X., Wilkie, C.A., 2010. The Utility of Nanocomposites in Fire Retardancy. *Materials* 3, 4580-4606.
- West, R.D., Malhotra, V.M., 2006. Rupture of nanoparticle agglomerates and formulation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-epoxy nanocomposites using ultrasonic cavitation approach: Effects on the structural and mechanical properties. *Polymer Engineering & Science* 46, 426-430.
- Xu, Y.M.L., Guo, Y., Lu, F., 2003. Structure and Properties of Modified Unsaturated Polyester Resin by Nano-TiO<sub>2</sub>. *Journal of Materials Science & Technology* 19, 578-580.
- Yinghong, X., Xin, W., Xujie, Y., Lude, L., 2003. Nanometre-sized TiO<sub>2</sub> as applied to the modification of unsaturated polyester resin. *Materials Chemistry and Physics* 77, 609-611.
- Zabihi, O., Ghasemlou, S., 2012. Nano-CuO/Epoxy Composites: Thermal Characterization and Thermo-Oxidative Degradation. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization* 17, 108-121.
- Zabihi, O., Omrani, A., Rostami, A.A., 2012. Thermo-oxidative degradation kinetics and mechanism of the system epoxy nanocomposite reinforced with nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 108, 1251-1260.
- Zhang, M., Singh, R.P., 2004. Mechanical reinforcement of unsaturated polyester by AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *Materials Letters* 58, 408-412.

Zheng, Y., Chonung, K., Wang, G., Wei, P., Jiang, P., 2009b. Epoxy/nano-silica composites: Curing kinetics, glass transition temperatures, dielectric, and thermal–mechanical performances. *Journal of Applied Polymer Science* 111, 917-927.

Zheng, Y.-P., Zhang, J.-X., Li, Q., Chen, W., Zhang, X., 2009a. The Influence of High Content Nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Properties of Epoxy Resin Composites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 48, 384-388.

Zhu, J.B., Yang, X.J., Cui, Z.D., Zhu, S.L., Wei, Q., 2006. Preparation and Properties of Nano-SiO<sub>2</sub>/Epoxy Composites Cured by Mannich Amine. *Journal of Macromolecular Science, Part B* 45, 811-820.

Zou, H., Wu, S., Shen, J., 2008. Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. *Chemical Reviews* 108, 3893-3957.





## CAPÍTULO 3: METODOLOGIA

Para analisar o efeito das variáveis mais relevantes na produção dos nanocompósitos (NC) e das argamassas poliméricas (AP) com matrizes nanocompósitas foi utilizado essencialmente o método de *Taguchi*. O tratamento dos dados foi realizado através de análises de variância. As propriedades de reação ao fogo das diferentes formulações foram avaliadas e quantificadas através de ensaios de pequena chama, flamabilidade (UL 94) e cone calorímetro. As propriedades físicas e mecânicas foram determinadas através de ensaios de flexão, compressão, dureza, impacto e percentagem de volume de vazios. Para avaliar o nível de dispersão das diversas partículas incorporadas nas formulações produzidas, bem como o efeito da sua incorporação, foram também realizadas algumas análises de microscopia eletrónica de varrimento (SEM) sobre as amostras mais relevantes.

A avaliação de riscos ocupacionais durante a produção dos NC e das AP foi realizada recorrendo a vários métodos semiquantitativos: *French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety method (ANSES)*; *Control Banding Nanotool (CB Nanotool)*; *Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne method (EPFL)*; *Guidance Working Safely with Nanomaterials and Nanoproducts (GWSNN)*; *Istituto Superiore per la Prevenzione e la Sicurezza del Lavoro, Italy method (ISPESL)*; *Precautionary Matrix for Synthetic Nanomaterials (PMSN)*; e *Stoffenmanager Nano*. Também foram realizadas avaliações quantitativas de risco através das medições das poeiras com equipamentos normalizados.

### 3.1. Desenho de experiências

O Desenho de Experiências (DoE) é uma técnica estatística utilizada na análise dos problemas de qualidade e da melhoria contínua do desempenho dos processos produtivos. Foi introduzido por *Sir R. A. Fisher* na Inglaterra no início dos anos 20 do século passado, durante as suas investigações na área da agricultura. Desde então, muitos cientistas e estatísticos têm contribuído para o desenvolvimento e aplicação para diferentes áreas do DoE (Roy, 2001; Antony, 2003; Ilzarbe *et al.*, 2008). Os métodos de DoE mais utilizados são o *Taguchi*, fatorial completo e fatorial fracionado (Ilzarbe *et al.*, 2008). Neste estudo, para definição dos planos experimentais, foi aplicado na primeira e últimas fases o método de fatorial completo (para os NC e para as AP), e na fase intermédia, o método de *Taguchi*.

#### 3.1.1. Método *Taguchi*

O método *Taguchi* é uma abordagem bem conhecida do DoE e é utilizado para otimizar as condições do processo, com o mínimo de sensibilidade à variação dos parâmetros não controláveis ('ruído') e também para produzir produtos de elevada qualidade com custos de desenvolvimento e produção reduzidos (Dong and Bhattacharyya, 2008). O método *Taguchi* permite o acesso a informação semelhante à fornecida pelo método de fatorial completo, mas com a vantagem de exigir menor número de experiências (Ribeiro, 2006; Haq *et al.*, 2008; Kamyabi-Gol *et al.*, 2009). O método *Taguchi* também permite identificar os fatores e as possíveis interações entre os fatores que mais influenciam a resposta por meio da análise de variância (ANOVA) (Anderson and Whitcomb, 2000; Ahmad *et al.*, 2012). Os primeiros passos sequenciais utilizados para definir os planos experimentais do presente trabalho de investigação encontram-se resumidos na Figura 5 (Ribeiro, 2006). Com estas etapas foi possível planificar as experiências a realizar e definir as diferentes formulações a produzir, ensaiar e analisar por forma a aferir a formulação ótima relativa a cada parâmetro ou variável de resposta em análise.

Com o método de *Taguchi* foi ainda possível estimar o valor de resposta (VR) da formulação ótima utilizando a Equação 3.1 (Haq *et al.*, 2008; Kishore *et al.*, 2009):

$$VR = M + \sum (X_i - M) \quad (3.1)$$

onde  $M$  é a média global de todas as formulações para o parâmetro ou valor de resposta em questão, e  $X_i$  representa a média marginal correspondente a todas as respostas que envolvem o fator  $X$  com o nível ótimo (Haq *et al.*, 2008; Kishore *et al.*, 2009). Apenas os fatores com um efeito estatístico significativo (percentagem de contribuição para a variação da resposta global  $\geq 10\%$ ) foram considerados para o cálculo do VR.

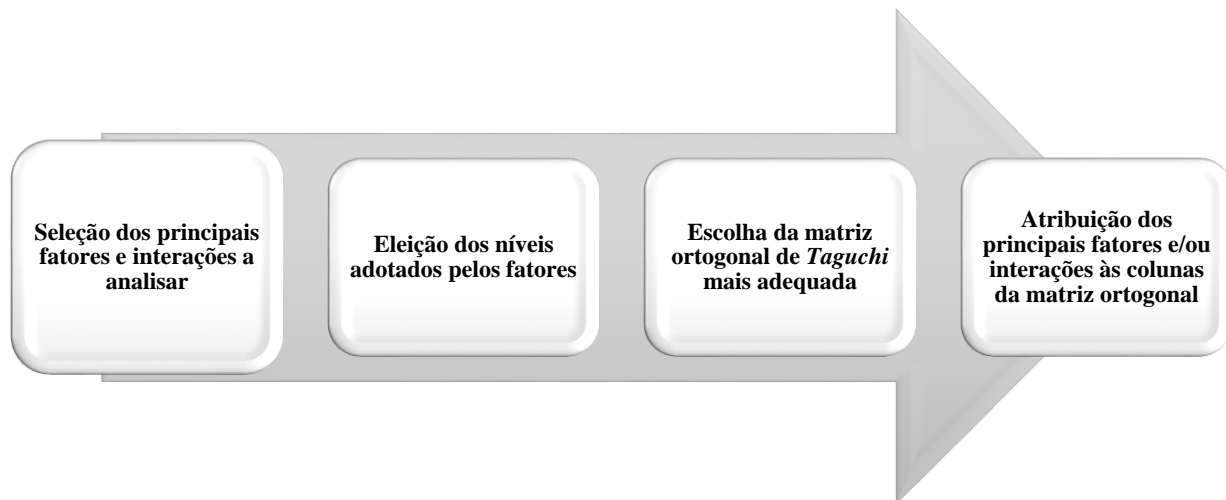


Figura 5 - Principais passos para aplicação do método de *Taguchi*

### 3.1.2. ANOVA

A análise de variância (ANOVA) é usada pelo método *Taguchi* para analisar os dados obtidos nos planos experimentais definidos pelas matrizes ortogonais. Esta análise estatística permite a análise da variação global de um conjunto de dados ou amostra, identificando as suas origens e avaliando a contribuição de cada variável ou fator para a dispersão global.

O cálculo ANOVA é derivado a partir do cálculo estatístico de *T* de *Student* ou *F* de *Fisher-Snedecor* a partir da fórmula de regressão com base no ajuste dos mínimos quadrados. Os resultados foram especificados através dos graus de liberdade (gl), soma dos quadrados (SQ), desvio quadrático médio (DQM), F-rácio (Fr) e a contribuição percentual para a variação global (P). Todas as análises foram realizadas para um nível de significância ( $\alpha$ ) de 5% (ou um nível de confiança de 95%).

## 3.2. Plano experimental

### 3.2.1. Caracterização das matérias-primas

A caracterização das matérias-primas foi realizada com base nos dados indicados diretamente pelos fornecedores, fichas técnicas e fichas de segurança, ressalvando que os valores e as grandezas e unidades apresentadas estão de acordo com as mesmas.

#### 3.2.1.1. *Resina*

A opção por uma resina de poliéster insaturada está associada essencialmente aos custos, uma vez que estas resinas são em geral mais económicas comparativamente com as resinas epoxídicas.

Atendendo a este fator e tendo em consideração que ainda não existem trabalhos relativos à adição de nano óxidos nos materiais de BP com matriz de poliéster insaturado, foi selecionada e utilizada ao longo deste estudo uma resina de poliéster insaturado, com a designação comercial AROPOL FS 3992 (Matexplas, Ecocompósitos e Quimidroga Portugal). A AROPOL FS 3992 é uma resina do tipo rígido, isoftálica, com 40-44% de estireno, de alta reatividade e baixa viscosidade, geralmente utilizada em processos de pultrusão. Tem um elevado poder de impregnação e permite a incorporação de um elevado teor de cargas, que constituem requisitos essenciais das matrizes a utilizar em argamassas e betões poliméricos.

As principais propriedades físicas e mecânicas da resina curada encontram-se definidas na Tabela 8.

**Tabela 8 - Características da resina AROPOL FS 3992 curada**

Característica	Método	Valor
Temperatura de distorção (°C)	ASTM D-648	90 -100
Teor de absorção de água (%)	ASTM D-570	Máx. 0,2
Resistência à tração (kg / cm <sup>2</sup> )	ASTM D-638	500 - 700
Resistência à flexão (kg / cm <sup>2</sup> )	ASTM D-790	900 - 1.100
Dureza Barcol	ASTM D-2583	Mín. 45
Alongamento à rutura (%)	ASTM D-638	≅ 3

A temperatura de transição vítrea da resina em causa foi obtida experimentalmente num estudo anterior seguindo a norma ASTM D4065 - 06, sendo igual a 128,60 °C (Sousa, 2012).

#### 3.2.1.2. *Sistema catalítico*

A polimerização da resina AROPOL 3992 FS pode ser induzida à temperatura ambiente ou a quente, sendo necessário seleccionar para cada caso o sistema catalítico apropriado. Neste estudo experimental, o sistema catalítico consistiu num acelerador de octoacto de cobalto (OCTOACTO CO 1%) e num iniciador de peróxido de metil etil cetona em ftalato (Peroxan ME 50I), ambos adquiridos à Matexplas, Ecocompósitos e Quimidroga Portugal (Tabela 9).

Tabela 9 - Propriedades do sistema catalítico

Acelerador		Iniciador	
Característica	Valores	Característica	Valores
Conteúdo metálico (%)	1,00 ± 0,05	Aparência	Claro incolor
Densidade (20°C) (g/cm <sup>3</sup> )	Máx. 0,88	Teor de oxigênio ativo (%)	9,10
Viscosidade (20°C) (Cps.)	Máx. 1,0	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,05
Resíduo seco (%)	Máx. 6	Temperatura de armazenamento (°C)	25 Máx.
Teor de água (%)	Máx. 0,5		

### 3.2.1.3. Retardante de chama

O retardante de chama aplicado, EXOLIT OP 1240 (Clariant®), consiste num pó branco de grão fino à base de fosfinato orgânico com um elevado teor de fósforo. O produto é não higroscópico, insolúvel em água e solventes orgânicos, e compatível com a maioria das resinas de poliéster (termoendurecíveis ou termoplásticas). As suas características gerais encontram-se sumariadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Características do retardante de chama EXOLIT OP 1240

Propriedades	Método	Valores
Teor de Fósforo (%)	Método Interno da Clariant (11/17)	23,3 - 24,0
Água / Humidade (%)	Método Interno da Clariant (11/03)	Máx. 0,2
Densidade real (g/cm <sup>3</sup> )	92/69/EEC, A.3.	1,4
Densidade aparente (g/cm <sup>3</sup> )	-	0,4 - 0,6
Temperatura de decomposição (°C)	TGA (2% wl)	> 350
Diâmetro médio das partículas, D50 (µm)	EN 933-1	25 - 50

### 3.2.1.4. Nano e submicro partículas

As nanopartículas de alumina (NanoDur®, 99,5% - Alfa Aesar) foram adquiridas à Cymit Química, as de hidróxido de magnésio (Mg(OH)<sub>2</sub>, 99,0%-15nm) foram adquiridas à NanoAmor, e as submicropartículas de sílica e foram fornecidas pela Innovnano (Figura 6). Todas as nano ou submicro partículas possuem um formato esférico. As suas propriedades físicas encontram-se especificadas na Tabela 11.

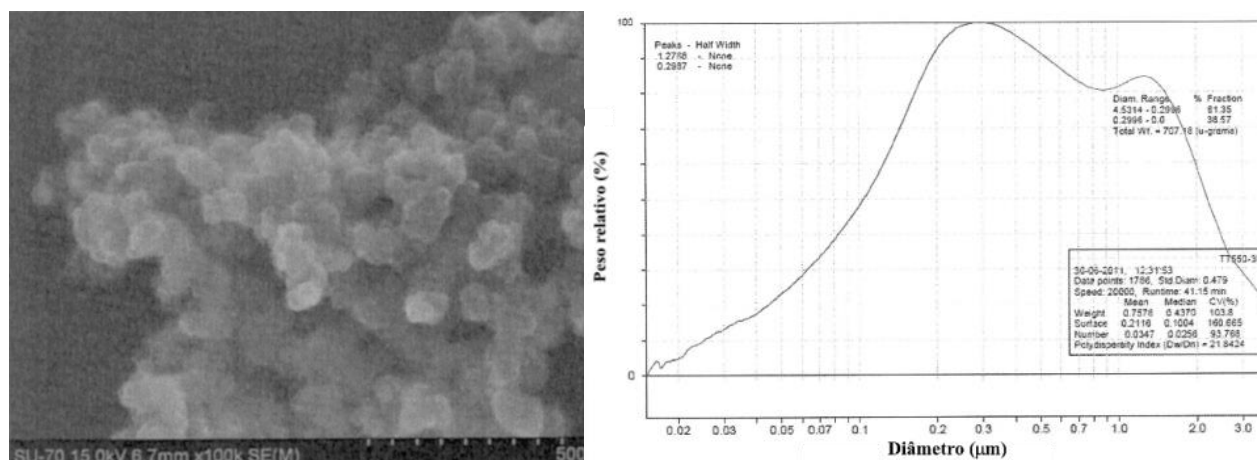


Figura 6 - Propriedades morfológicas e granulométricas das submicropartículas de sílica

Tabela 11 - Características físicas das partículas

Propriedade	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
Diâmetro Médio (nm)	45	15	437
Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> /g)	36	80	64
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3,60	2,36	2,69
Densidade Aparente (g/cm <sup>3</sup> )	0,27	0,21	0,05
Fase Cristalina	70:30 δ:γ	-	Amorfa
Pureza (%)	>99,5	99,0	>98,0
Morfologia	Esférica	Esférica	Esférica
Cor	Branca	Branca	Branca

### 3.2.1.5. Agente acoplante de silano

Como agente acoplante de silano utilizou-se o XIAMETER® OFS-6032 da *Dow Corning*, com 40% de silano ativo em metanol (Tabela 12).

Tabela 12 - Características do agente acoplante de silano XIAMETER® OFS-6032

Propriedades	Valores
Ingredientes ativos (%)	40
Aparência (base)	Alteração da cor de esverdeado para avermelhado com o tempo
Viscosidade a 25°C (cs)	2,0
Densidade a 25°C (g/cm <sup>3</sup> )	0,90
Índice de refração a 25°C	1,395
Ponto de inflamação (°C)	13
Solubilidade	Autoemulsionante com água e solúvel com álcoois

Este agente químico é constituído por um grupo de vinil-benzil e amina orgânica e um grupo de trimetoxissilil inorgânicos.

Como agente acoplante pode ser usado como aditivo, adicionado diretamente ao polímero, ou como pré-tratamento das superfícies inorgânicas. Neste estudo experimental o agente acoplante foi adicionado diretamente à matriz polimérica na proporção de 1% de silano ativo relativamente à massa de resina.

### 3.2.1.6. Agregados

Como agregado silicioso foi selecionada uma areia de fundição com partículas de diâmetro médio (d<sub>50</sub>) de 245 µm. Este agregado já foi utilizado em trabalhos anteriores, tendo mostrado bons resultados e boa adesão com a resina utilizada no presente estudo (Ribeiro *et al.*, 2013, 2015; Meira Castro *et al.*, 2014). É uma areia com um elevado teor de sílica (> 99%) e elevada resistência à temperatura, largamente utilizada na indústria da fundição no fabrico de moldes.

Esta areia é processada pela Fundipor, e comercializada pela Sibelco, Lda. sob o nome SP<sub>55</sub>. As suas propriedades físicas, composição química e distribuição granulométrica encontram-se discriminadas na Tabela 13.

**Tabela 13 - Características físicas, químicas e granulometria da Areia SP<sub>55</sub>**

Propriedades Físicas		Composição Química		Granulometria	
		Óxidos	%	µm	% Retido
<b>Diâmetro Médio (µm)</b>	245	<b>SiO<sub>2</sub></b>	99,366	<b>1000</b>	0,00
<b>Coefficiente de Angularidade</b>	1,33	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,322	<b>710</b>	0,00
<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>	2,65	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,066	<b>500</b>	0,08
<b>Densidade Aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,50	<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,126	<b>355</b>	8,19
<b>Dureza (mohs)</b>	7	<b>K<sub>2</sub>O</b>	0,011	<b>250</b>	59,03
<b>Brancura</b>	49	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,005	<b>180</b>	24,44
<b>Argila A.F.S.</b>	0,1	<b>CaO</b>	0,005	<b>125</b>	5,88
<b>pH</b>	6,5-7.5	<b>MgO</b>	0,009	<b>90</b>	0,37
<b>Índice de Finura (AFA)</b>	50	<b>Perda ao Fogo</b>	0,090	<b>63</b>	0,01
<b>Coloides (mm)</b>	<0,5	<b>Cloretos</b>	<0,001	<b>&lt;63</b>	0,00
<b>Descrição petrográfica</b>	Quartzo e Turmalina	<b>Sulfatos</b>	<0,05	<b>Total</b>	100,00
<b>Humidade (%)</b>	<0,1	<b>Enxofre Total</b>	<0,04		

### 3.2.1.7. Desmoldante

Como desmoldante utilizou-se o produto QZ 13, da *Huntsman Advanced Materials*, comercializado em Portugal pela HB Química. Este produto permite desmoldar facilmente provetes de compósitos poliméricos, de matriz epoxídica ou de poliéster, quando são utilizados moldes metálicos. A sua aplicação é simples e consiste apenas em passar o produto com um pano de forma a formar uma fina camada sobre a superfície dos moldes. As principais características do QZ 13 são apresentadas na Tabela 14.

**Tabela 14 - Características do desmoldante QZ 13**

Propriedades	Valores
<b>Viscosidade a 20 °C (mPa s)</b>	≅ 4
<b>Densidade a 20 °C (g/cm<sup>3</sup>)</b>	33 0,86
<b>Ponto de inflamação - DIN 53213 (°C)</b>	> 25
<b>Solvente (%)</b>	70 ± 2,00
<b>Pressão do vapor a 20 °C (mbar)</b>	≅ 33

## 3.2.2. Formulações

### 3.2.2.1. Definição dos planos experimentais

As definições dos planos experimentais para as formulações de nanocompósitos (NC) poliméricos e argamassas poliméricas (AP) foram obtidas através do método de fatorial completo e da metodologia de *Taguchi*. Estes métodos DoE permitem analisar o efeito de diversos fatores materiais em uma propriedade específica das formulações em análise.

Os sucessivos planos experimentais aplicados na fase de desenvolvimento de NC e AP, foram sendo delineados ao longo do trabalho experimental de forma iterativa, em função dos resultados obtidos pelo plano anterior.

Numa primeira abordagem, convém utilizar todas as variáveis ou fatores que se considerem mais relevantes para o processo, mas apenas com dois níveis de variação. Nos seguintes planos, poderão ser eliminados um ou mais fatores que se considerem menos influentes na variação da resposta e aumentar os níveis de variação

dos fatores mais pertinentes, e/ou adicionar outra variável. Assinale-se que, de plano para plano, uma vez que alguns dos fatores, com certos níveis de variação, se mantiveram, não houve necessidade de repetir determinadas formulações ou experiências.

Para um melhor entendimento e percepção global de todo o plano experimental, apresenta-se na Tabela 15 um resumo dos sucessivos planos experimentais levados a cabo nesta fase, remetendo-se para os itens seguintes a descrição detalhada de cada um deles, e para os capítulos 4 e 5, os respetivos resultados e análises.

A Tabela 15 discrimina para cada um dos planos experimentais levados a cabo, o DoE utilizado, o número e especificação dos fatores em estudo e respetivos níveis de variação, o número total de experimentos/formulações realizados, e as respostas analisadas em cada um dos casos.

**Tabela 15 - Resumo dos planos experimentais**

Plano experimental	DoE	Fatores e níveis de variação				Formulações	Respostas em análise e condições de processamento	
NC - 1º Plano Fatores: 4 Níveis: 2	Fatorial completo	Níveis	Fatores			16	Ensaio: resistência à flexão, dureza <i>Shore D</i> , impacto <i>Charpy</i> e ensaio pequena chama. <u>Processamento:</u> Ac/Cat ⇒ 0,5% / 1,0% Cura ⇒ 6h-80°C + 3h-80°C	
			NP	%NP	%RC			TS
		1	Mg(OH) <sub>2</sub>	0	0			3
		2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	15			9
Nota: TS- Tempo de mistura com ultrassons (min)								
NC - 2º Plano Fatores: 4 Níveis: 3	Taguchi: Matriz Ortogonal L9	Níveis	Fatores			2x9	Ensaio: resistência à flexão, dureza <i>Shore D</i> , impacto <i>Charpy</i> , ensaio pequena chama* e ensaios de flamabilidade UL-94. <u>Processamento:</u> Ac/Cat ⇒ 0,5% / 1,0% Cura ⇒ 6h-80°C + 3h-80°C	
			Ox	%Ox	%RC			TS
		1	Mg(OH) <sub>2</sub>	0,0	0,0			3
		2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	10,0			15
3	SiO <sub>2</sub>	5,0	15,0	9				
Nota: Este plano foi replicado utilizando a matriz de poliéster modificada com 1% de agente ativo de silano								
NC - 3º Plano Fatores: 2 Níveis: 2	Fatorial completo	Níveis	Fatores		2x4	Ensaio: resistência à flexão, dureza <i>Shore D</i> , impacto <i>Charpy</i> e ensaio de cone calorímetro. <u>Processamento:</u> Ac/Cat ⇒ 0,5% / 1,0% Cura ⇒ 6h-55°C + 10h-80°C TS ⇒ 60' (0,5s on/ 0,5s off) com tina de gelo		
			% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%RC				
		1	0,0	0,0				
		2	2,5	15,0				
Nota: Este plano foi replicado utilizando a matriz de poliéster modificada com 1% de agente ativo de silano								
AP - Plano Fatores: 2 Níveis: 2	Fatorial completo	Níveis	Fatores		2x4	Ensaio: resistência à flexão, resistência à compressão, dureza <i>Shore D</i> , percentagem do volume de vazios e ensaio de cone calorímetro. <u>Processamento:</u> Ac/Cat ⇒ 0,5% / 2,0% Cura ⇒ 6h-55°C + 10h-80°C TS ⇒ 60' (0,5s on/ 0,5s off) com tina de gelo		
			% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%RC				
		1	0,0	0,0				
		2	2,5	15,0				
Nota: Este plano foi replicado utilizando a matriz de poliéster modificada com 1% de agente ativo de silano								

### 3.2.2.2. 1º Plano experimental para as formulações de nanocompósitos

Para o 1º plano experimental, os fatores considerados mais pertinentes foram:

- Tipo de nanopartículas (NP) → Fator A
- Percentagem de nanopartículas (% NP) → Fator B
- Percentagem de Retardante de Chama (% RC) → Fator C
- Tempo de mistura por ultrassons (TS) → Fator D

A seleção dos principais fatores foi feita com base nos resultados dos ensaios exploratórios efetuados previamente, em que se aferiram alguns parâmetros de produção, nomeadamente percentagens de sistema catalisador, processos de cura e intervalo de variação dos tempos de mistura por ultrassons, bem como na bibliografia consultada. Para cada fator foram considerados dois níveis de variação.

Os níveis de variação foram escolhidos de acordo com os seguintes critérios:

- Fator A - Tipo de Nanopartícula (NP): Selecionaram-se NPs de óxidos metálicos normalmente utilizadas em microescala como RC: hidróxido de magnésio (Nível 1) e alumina (Nível 2). Adicionalmente, a nanoalumina já tinha demonstrado bons resultados nos ensaios exploratórios relativamente aos parâmetros de avaliação da resposta ao fogo.
- Fator B - Percentagem de Nanopartícula (%NP): O nível de variação mínimo (Nível 1 - 0%) resultou da necessidade de comparar as formulações desenvolvidas com o desempenho das respetivas formulações de controlo. O nível máximo (Nível 2 - 5%) resultou de considerações que envolvem: a) Parâmetros económicos - pretende-se que o produto final seja viável economicamente; b) Processamento da mistura final; e c) Teores utilizados e resultados obtidos em estudos semelhantes.
- Fator C - Percentagem de Retardante de Chama (%RC): Selecionou-se um RC à base de fosfinatos compatível e recomendado para resinas termoendurecíveis de poliéster insaturado, com resultados comprovados na indústria e mercado dos compósitos (ExolitOP1240). O objetivo principal com a inclusão do RC convencional foi o de analisar o potencial efeito sinérgico com as NP e não avaliar o seu efeito isolado. Assim, optou-se por utilizar percentagens de RC menores aos teores recomendados para o tipo de RC adotado (20%), selecionando as percentagens de 0% (Nível 1) e 15% (Nível 2).
- Fator D - Tempo de mistura por ultrassons (TS): Tendo em consideração a bibliografia consultada e os resultados das experiências preliminares, escolheram-se os tempos de mistura por ultrassons de 3 (Nível 1) e 9 (Nível 2) minutos, no modo de intermitência (0,5s *on* / 0,5s *off*).

Nesta primeira abordagem, utilizou-se o fatorial completo para definir o plano de experiências. Atendendo aos níveis de variação, somente 2, o fatorial completo com 4 fatores conduz a um total de  $2^4=16$  distintas formulações ou ensaios.

A dimensão do plano correspondente ao fatorial completo é relativamente pequena, o que o torna passível de ser realizado experimentalmente sem necessidade de recurso às metodologias de *Taguchi*. As formulações resultantes encontram-se definidas na Tabela 16.

Cada coluna encontra-se codificada com 1's e 2's que representam os níveis, e cada linha corresponde a uma combinação específica de fatores/níveis, que definem a formulação a testar (de 1 a 16). Assinale-se



que, atendendo ao facto de 0% constituir um dos níveis de variação do fator B (Percentagem de NP), as formulações em que este fator assume o nível 1 (0%) são coincidentes independentemente do nível adotado pelo Fator A (Tipo de NP), desde que os restantes fatores C e D assumam níveis idênticos.

Esta singularidade reduz a dimensão do plano experimental de 16 para 12 ensaios, já que em termos de composição e processamento: F1=F9; F2=F10; F3=F11 e F4=F12.

Para melhor perceção dos resultados, adotou-se a seguinte nomenclatura para a designação das formulações: Xy-z-w, em que 'X' corresponde ao símbolo químico do principal componente da partícula, 'y' à respetiva percentagem de adição, 'z' à percentagem de RC (Exolit OP1240), e 'w' ao tempo de mistura com ultrassons (e.g., Mg5-15-3 corresponde à formulação com 5% de hidróxido de magnésio, 15% de RC com um tempo de mistura com ultrassons de 3 minutos).

**Tabela 16 - 1º Plano Experimental: Formulações resultantes do Fatorial completo (2<sup>4</sup>)**

Formulação	A: NP	B: %NP	C: %RC	D: TS	Denominação	A: NP	B: %NP	C: %RC	D: TS
1	1	1	1	1	Mg0-0-3	Mg(OH) <sub>2</sub>	0	0	3
2	1	1	1	2	Mg0-0-9	Mg(OH) <sub>2</sub>	0	0	9
3	1	1	2	1	Mg0-15-3	Mg(OH) <sub>2</sub>	0	15	3
4	1	1	2	2	Mg0-15-9	Mg(OH) <sub>2</sub>	0	15	9
5	1	2	1	1	Mg5-0-3	Mg(OH) <sub>2</sub>	5	0	3
6	1	2	1	2	Mg5-0-9	Mg(OH) <sub>2</sub>	5	0	9
7	1	2	2	1	Mg5-15-3	Mg(OH) <sub>2</sub>	5	15	3
8	1	2	2	2	Mg5-15-9	Mg(OH) <sub>2</sub>	5	15	9
9	2	1	1	1	Al0-0-3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	3
10	2	1	1	2	Al0-0-9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	9
11	2	1	2	1	Al0-15-3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	15	3
12	2	1	2	2	Al0-15-9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	15	9
13	2	2	1	1	Al5-0-3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0	3
14	2	2	1	2	Al5-0-9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0	9
15	2	2	2	1	Al5-15-3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	15	3
16	2	2	2	2	Al5-15-9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	15	9

### 3.2.2.3. 2º Plano experimental para as formulações de nanocompósitos

No 2º plano experimental, consideraram-se os mesmos fatores, mas introduzindo um terceiro nível de variação para cada um deles, de acordo com o especificado na Tabela 15.

- Tipo de óxidos (Ox) → Fator A
- Percentagem de óxidos (% Ox) → Fator B
- Percentagem de Retardante de Chama (% RC) → Fator C
- Tempo de mistura com ultrassons (TS) → Fator D

As designações dos Fatores A e B alteraram-se respetivamente para 'Tipo de óxidos' e 'Percentagem de óxidos', uma vez que se introduziu como terceiro nível de variação para o Fator A, submicropartículas de sílica (Nível 3) que não possuem escala nano. A sílica, quer à escala micro quer à escala nano, tem evidenciado efeitos benéficos na estabilidade térmica e retardação de chama dos materiais (Preghenella *et al.*, 2005; Zou *et al.*, 2008; Zheng *et al.*, 2009), assim como na resistência à abrasão (Li *et al.*, 2006), o que justificou a sua inclusão neste plano experimental.

Relativamente aos Fatores B e C, introduziram-se níveis intermédios de percentagem de incorporação de 2.5% e 10%, respetivamente, com vista à clarificação dos potenciais efeitos sinérgicos entre os óxidos metálicos e o RC de fosfinatos, já indiciados nos testes exploratórios e no 1º Plano Experimental. Assim, neste plano, para os fatores B e C, os Níveis 1, 2 e 3 correspondem, respetivamente às percentagens de adição mínima, intermédia e máxima.

Para o terceiro nível do Fator D ('Tempo de mistura com ultrassons'), optou-se por aumentar o intervalo de variação escolhendo um tempo de mistura com ultrassons superior (15'). Apesar dos resultados obtidos no plano anterior indicarem que o aumento do tempo de mistura com ultrassons conduz a um pior comportamento no ensaio de pequena chama, os mesmos resultados também indiciam que o aumento da mistura com ultrassons tem um efeito tendencialmente benéfico nas propriedades mecânicas, ao promoverem uma melhor dispersão das partículas no seio da resina. Os novos níveis de variação do Fator D passaram a ser: Nível 1- 3 minutos; Nível 2- 15 minutos; e Nível 3- 9 minutos.

Um plano experimental com 4 fatores e 3 níveis de variação conduz, num fatorial completo, a  $3^4=81$  experimentos diferentes. Assim, neste plano já se justifica recorrer às matrizes ortogonais de *Taguchi* para diminuir o número de ensaios a realizar. A seleção da matriz ortogonal de *Taguchi* depende do número de níveis escolhidos para cada fator e do número total de graus de liberdade (GL) necessários para albergar todos os fatores e, eventualmente, interações em análise. A matriz ortogonal a selecionar deverá possuir um nº de graus de liberdade (GL) maior ou igual ao nº de GL requerido pelo nº de fatores e interações em estudo. O nº total de GL numa matriz ortogonal de *Taguchi* é definido pelo somatório dos GL de cada coluna, sendo igual ao nº de experiências a realizar menos 1. Se a coluna representa um fator, o seu GL é igual ao nº de níveis desse fator menos 1; se a coluna representa uma interação, o seu GL é equivalente ao valor obtido pela multiplicação dos GL dos fatores envolvidos nessa interação. Neste caso, como se pretende analisar o efeito de 4 fatores com 3 níveis de variação, será necessário uma matriz ortogonal matriz com um mínimo de 8 GL. A matriz L9 ( $3^4$ ) preenche esse requisito (Tabela 17).

**Tabela 17 - 2º Plano experimental: Formulações resultantes da matriz ortogonal de *Taguchi* L9 ( $3^4$ )**

Formulação	A: Ox	B: %Ox	C: %RC	D: TS	Denominação	A: Ox	B: %Ox	C: %RC	D: TS
1	1	1	1	1	Mg0-0-3	Mg(OH) <sub>2</sub>	0	0	5
2	1	2	2	2	Mg2,5-10-15	Mg(OH) <sub>2</sub>	2,5	10	15
3	1	3	3	3	Mg5-15-9	Mg(OH) <sub>2</sub>	5	15	25
4	2	1	2	3	Al0-10-9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	10	25
5	2	2	3	1	Al2,5-15-3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	15	5
6	2	3	1	2	Al5-0-15	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	0	15
7	3	1	3	2	Si0-15-15	SiO <sub>2</sub>	0	15	25
8	3	2	1	3	Si2,5-0-9	SiO <sub>2</sub>	2,5	0	15
9	3	3	2	1	Si5-10-3	SiO <sub>2</sub>	5	10	5

Cada coluna encontra-se codificada com 1's, 2's e 3's que representam os níveis, e cada linha corresponde a uma combinação específica de fatores/níveis, que definem a formulação a testar (de 1 a 9). Optou-se por não analisar nenhuma das possíveis interações entre fatores de forma a permitir o recurso a uma matriz

ortogonal “saturada”, que resulta num menor número de experiências ou ensaios a realizar. As formulações resultantes da aplicação da matriz L9 encontram-se igualmente especificadas na Tabela 17.

Neste plano houve necessidade de analisar o efeito do agente de silano, porque pretende-se introduzir este elemento nas formulações de argamassa polimérica na próxima fase do estudo, com vista a melhorar a adesão da matriz aos agregados. No âmbito desse objetivo, o plano experimental foi replicado incorporando na matriz de poliéster de cada uma das formulações 1% de agente ativo de silano. Na notação das formulações com silano, foi acrescentado a letra S no final da designação.

Assinale-se que, atendendo às formulações já realizadas no âmbito do 1º Plano Experimental, este 2º Plano só conduziu à realização de 16 novas formulações (7 sem e 9 com o agente de silano).

#### 3.2.2.4. 3º Plano experimental para as formulações de nanocompósitos

Com base nos resultados obtidos nos planos anteriores, em que globalmente se apurou que as formulações com RC ou adição combinada de RC e nanoalumina são as mais promissoras em termos de uma relação de compromisso entre propriedades mecânicas e a resistência ao fogo, optou-se neste último plano por analisar mais em detalhe estas formulações, explorando o potencial efeito sinérgico entre o RC à base de fosfinatos e a nanoalumina.

Eliminou-se assim o fator ‘Tipo de óxidos’, fixando o tipo de óxido metálico: nanoalumina. Adicionalmente, tendo sido verificado que o aumento do tempo de mistura com ultrassons tende a melhorar as propriedades mecânicas das formulações com RC e alumina, optou-se por aumentar substancialmente este parâmetro, fixando-o em 60 minutos. Eliminou-se assim outro fator de variação (‘Tempo de mistura com ultrassons’). Quanto à ‘Percentagem de óxido’ (nanoalumina), mantiveram-se os dois primeiros níveis de variação do último plano (0% e 2,5%) e, relativamente à ‘Percentagem de RC’, mantiveram-se os níveis de variação usados no 1º plano experimental (0% e 15%). Os bons resultados em termos de comportamento ao fogo das formulações com RC, isoladamente ou em combinação com a nanoalumina, justificaram esta opção.

Em sùmula, este último plano contempla assim os 2 seguintes fatores com 2 níveis de variação:

- Percentagem de nanoalumina (%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) → Fator A
- Percentagem de Retardante de Chama (% RC) → Fator B

Atendendo ao número de fatores e níveis de variação, aplicou-se um fatorial completo, como indicado na Tabela 18.

**Tabela 18 - 3º Plano experimental: Formulações resultantes do Fatorial completo ( $2^2$ )**

Formulação	A: % $\text{Al}_2\text{O}_3$	B: %RC	Denominação	A: % $\text{Al}_2\text{O}_3$	B: %RC
1	1	1	A10-0-60/ A10-0-60-S	0,0	0,0
2	1	2	A10-15-60/ A10-15-60-S	0,0	15
3	2	1	A12,5-0-60/ A12,5-0-60-S	2,5	0
4	2	2	A12,5-15-60/ A12,5-15-60-S	2,5	15

### 3.2.2.5. Plano experimental para as formulações de argamassa polimérica

As formulações de matrizes nanocompósitas que passaram para a etapa de desenvolvimento das AP, como matrizes ligantes para os agregados, são baseadas no 3º Plano Experimental, tendo sido analisados os efeitos nas propriedades finais das AP de 2 fatores de processamento das matrizes ligantes (%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-percentagem de nanoalumina, e %RC- percentagem de RC) a 2 níveis de variação como anteriormente especificado. O plano foi duplicado contemplando ou não a modificação da matriz com 1% de agente ativo de silano.

Dois fatores a dois níveis de variação (2<sup>2</sup>) conduzem a 4 diferentes formulações no fatorial completo. Estas quatro diferentes formulações (com e sem silano), usadas como ligante nas AP neste plano experimental, encontram-se especificadas na Tabela 19.

**Tabela 19 - Plano Experimental das AP: Formulações resultantes do Fatorial completo (2<sup>2</sup>)**

Formulação	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B: %RC	Denominação	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B: %RC
1	1	1	AP-A10-0-60 / AP-A10-0-60-S	0,0	0,0
2	1	2	AP-A10-15-60 / AP-A10-15-60-S	0,0	15
3	2	1	AP-A12,5-0-60 / AP-A12,5-0-60-S	2,5	0
4	2	2	AP-A12,5-15-60 / AP-A12,5-15-60-S	2,5	15

Por questões de continuidade, manteve-se o mesmo tipo de terminologia na designação das formulações, já utilizado nas formulações das matrizes de nanocompósitos, apondo somente as siglas ‘AP’ para denotar o material argamassa.

Em todas as formulações de AP manteve-se constante a relação mássica entre agregados e matriz nanocompósita em 4:1, considerando a nanoalumina e/ou o RC como fazendo parte integrante da matriz.

### 3.2.2.6. Processamento das formulações

#### 1º Plano Experimental de nanocompósitos poliméricos

A formulação de controlo consistiu apenas na utilização da resina de poliéster insaturado, com 0.5% de acelerador e 1% de catalisador.

Para a realização dos provetes de cada uma das formulações pré-estabelecidas, seguiram-se sequencialmente os seguintes passos:

- O acelerador (0,5%) foi previamente adicionado à resina;
- As cargas (NP e/ou RC, em função da formulação) foram incorporadas na matriz através duma pré-mistura manual durante 5 min.;
- As misturas foram homogeneizadas através de mistura com ultrassons num processador ultrassónico da *Hielscher* (Modelo UP200S, com frequência de 24 Hz) pelos tempos definidos em função da formulação (mistura pulsante - 0,5s on/0,5s off);
- Após arrefecimento à temperatura ambiente, procedeu-se novamente a mistura manual durante 5 minutos antes da adição do catalisador (1,0%);

- As misturas foram vertidas para moldes de silicone pré-aquecidos (80°C durante 1 hora) e curadas a 80°C durante 6 horas;
- Após o tratamento de cura, as amostras de resina curada foram retiradas dos moldes, e a partir destas foram maquinados provetes com as dimensões exigidas para cada um dos ensaios;
- Todos os provetes foram submetidos adicionalmente a um tratamento de pós-cura durante 3 horas a 80°C.

### 2º Plano Experimental de nanocompósitos poliméricos

Todo o processo produtivo foi similar ao anterior. Nas formulações modificadas com agente acoplante de silano, este foi adicionado à resina na fase inicial do processamento, por mistura manual, antes da incorporação do acelerador.

### 3º Plano Experimental de nanocompósitos poliméricos

Neste plano experimental, os procedimentos seguidos na produção foram alterados de forma a contornar as disfuncionalidades detetadas nas fases anteriores:

- a) Por forma a prevenir qualquer efeito inibidor no processo de polimerização derivado de eventual teor de humidade presente nas cargas, as cargas a utilizar em cada formulação foram previamente secas em estufa antes da sua adição à matriz;
- b) A fim de controlar o aumento da temperatura da mistura na altura do processamento, derivado do aumento do tempo de mistura por ultrassons, aferiu-se o procedimento de mistura por ultrassons colocando o recipiente da mistura numa tina com gelo durante a aplicação dos ultrassons, e a temperatura da mistura passou a ser monitorizada por intermédio dum termopar. Adicionalmente, para evitar qualquer reação adversa entre o RC e o silano, potenciada pelo aumento de temperatura, o acelerador e o agente de silano passaram a ser incorporados manualmente na matriz polimérica somente após o processo de mistura por ultrassons e arrefecimento da mistura;
- c) O processo de cura também foi aferido, diminuindo a temperatura de cura e aumentando os tempos de pós-cura.

Para a realização dos provetes de cada uma das formulações neste novo plano seguiram-se sequencialmente os seguintes passos, os quais encontram-se igualmente ilustrados na Figura 7:

- As cargas (nanoalumina e/ou RC, em função da formulação) foram previamente secas a 120°C por 1,5 h e deixadas arrefecer até atingirem a temperatura ambiente;
- As cargas foram incorporadas na matriz através duma pré-mistura manual durante 5 min.;
- As misturas foram homogeneizadas através de mistura por ultrassons num processador ultrassónico da *Hielscher* por 60 min. (0,5s on / 0,5 off), com o recipiente de mistura colocado numa tina com gelo;
- Após arrefecimento à temperatura ambiente, procedeu-se novamente a mistura manual durante 5 minutos antes da adição do acelerador, silano e catalisador;

- As misturas foram vertidas para moldes de silicone pré-aquecidos (55°C durante 1 hora) e curadas a 55°C durante 6 horas;
- Todos os provetes foram posteriormente submetidos adicionalmente a um tratamento de pós-cura durante 10 horas a 80°C;
- Após o tratamento de pós-cura, as amostras curadas foram retiradas dos moldes e a partir delas foram maquinados provetes com as dimensões exigidas para cada um dos ensaios.

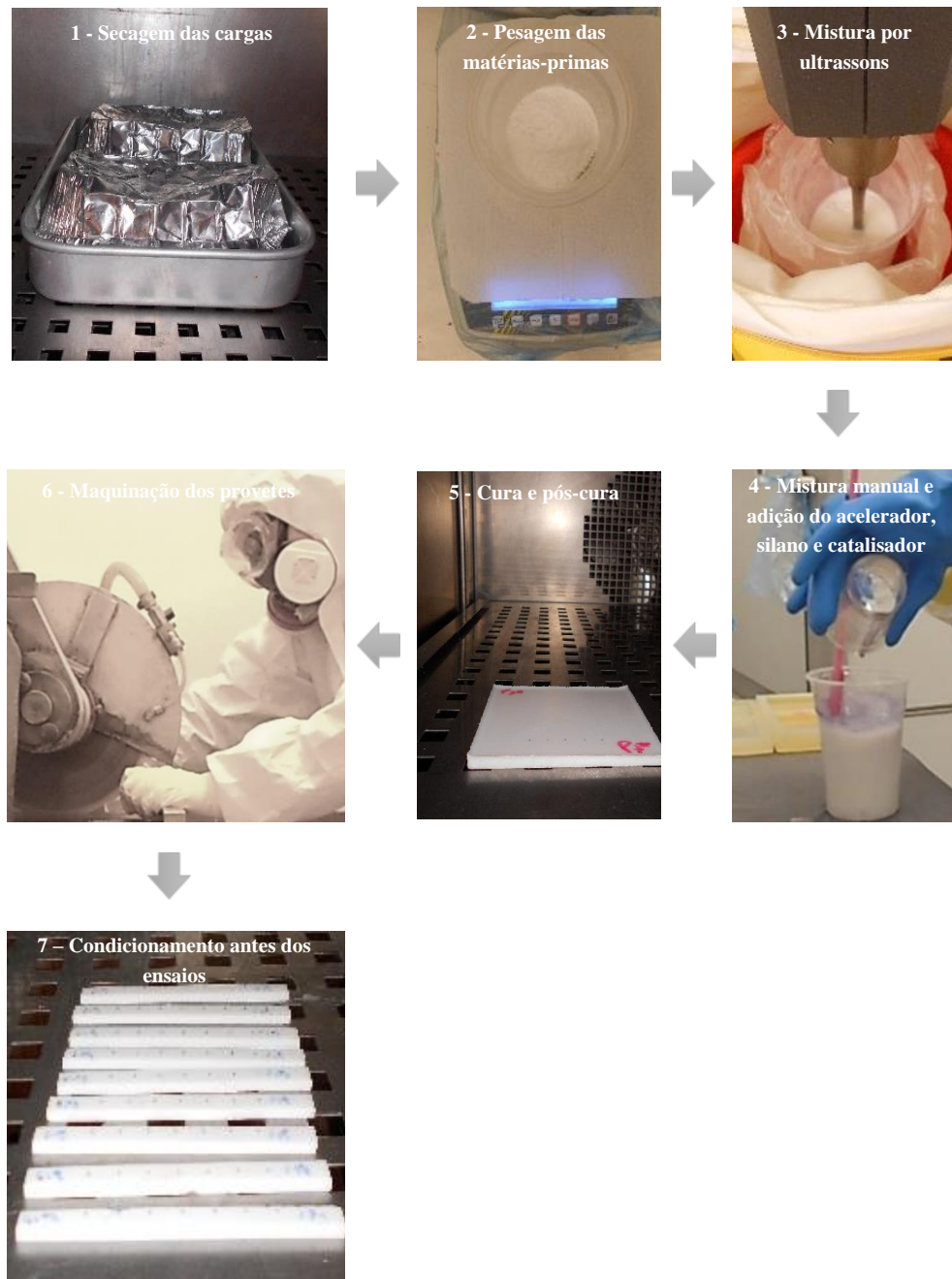


Figura 7 - Principais etapas do processamento dos nanocompósitos poliméricos do 3º plano experimental

### Plano Experimental de argamassas poliméricas

Além dos planos experimentais desenvolvidos neste trabalho foram também tidas em consideração as formulações já testadas e otimizadas em trabalhos anteriores e que utilizaram as mesmas ou equivalentes matérias-primas: o mesmo tipo de areia de fundição (SP<sub>55</sub>) e a mesma resina (AROPOL FS 3992) (Ribeiro *et al.*, 2013, 2015), ou outro tipo de resina de poliéster insaturada de viscosidade similar (S226E, NESTE®) (Ribeiro, 2006; Ribeiro *et al.*, 2003a, 2003b, 2009).

No processamento das AP, as matrizes nanocompósitas utilizadas como ligantes foram processadas segundo o procedimento aferido no 3º Plano Experimental, com exceção no que se refere às percentagens do sistema catalítico.

Verificou-se, aquando os testes exploratórios, que a utilização de 1% de catalisador não promovia a polimerização completa das matrizes das argamassas quando estas incorporavam RC e/ou nanoalumina, tendo sido observado que a superfície de moldação dos provetes continuava glutinosa mesmo após o tratamento de pós-cura.

Adicionalmente, a posterior incorporação de agregados no seio da matriz retardaria ainda mais o processo de polimerização. Retificou-se assim a percentagem de catalisador, aumentando de 1% para 2%, tendo-se mantido a percentagem de acelerador (0,5%) e o sistema de cura adotado no 3º Plano Experimental para os NC (6 h a 55°C + 10 h a 80°C).

As etapas principais do processamento das formulações de AP encontram-se ilustradas na Figura 8, e englobam os seguintes passos sequenciais:

- As cargas (nanoalumina, RC e areia de fundição) foram previamente secas em estufa até obtenção de peso constante ( $\approx 1,5\text{h}/120^\circ\text{C}$ ) e arrefecidas até  $30^\circ\text{C}$  antes de serem utilizadas;
- A nanoalumina e/ou RC (em função da formulação) foram incorporadas na resina através duma pré-mistura manual durante 5 min;
- As misturas de resina foram posteriormente misturadas com ultrassons durante 60 minutos (0,5s *on*/ 0,5s *off*) no processador ultrassónico com tina de gelo;
- Após a mistura com ultrassons e arrefecimento, o acelerador foi misturado manualmente à resina, seguido do agente de silano, quando utilizado, e do catalisador (mistura manual durante aproximadamente 5 minutos);
- A matriz polimérica e os agregados foram misturados entre si numa misturadora mecânica de laboratório até obtenção duma argamassa homogénea;
- As misturas de argamassa foram vertidas para moldes metálicos normalizados para provetes de argamassa destinados a ensaios de flexão ( $40\times40\times160\text{ mm}^3$ ) e para moldes de silicone para provetes destinados a ensaios de cone calorimétrico ( $100\times100\times10\text{ mm}^3$ ). Os moldes foram previamente tratados com desmoldante QZ13;
- Os moldes foram mantidos durante 6 horas a  $55^\circ\text{C}$  para realizar a cura;
- Após cura, todos os provetes foram submetidos adicionalmente a um tratamento de pós-cura durante 10 horas a  $80^\circ\text{C}$ ;

- Após o tratamento de pós-cura, deixaram-se os provetes arrefecer até atingirem a temperatura ambiente para se proceder à desmoldagem dos mesmos.

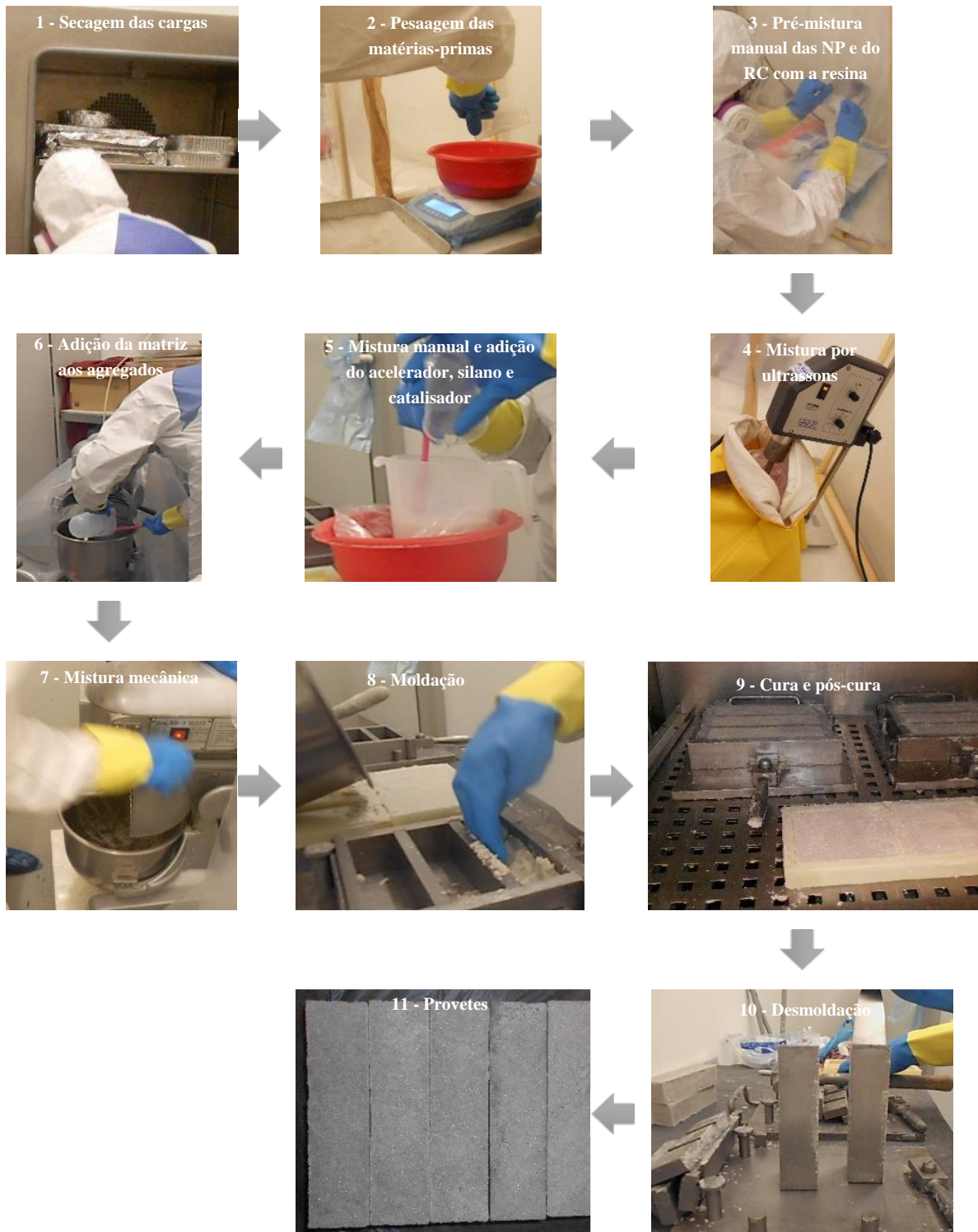


Figura 8 - Principais etapas do processamento das argamassas poliméricas



### 3.2.3. Procedimentos de ensaio

A fim de verificar as alterações provocadas pelas diferentes variáveis foram realizados ensaios de caracterização mecânica/física e de reação ao fogo:

- Nanocompósitos poliméricos:
  - Caraterização ao fogo: pequena chama (ISO 11925-2), flamabilidade (UL 94) e cone calorímetro (ISO 5660).
  - Caraterização mecânica e física: resistência à flexão (ISO 14125), dureza *Shore D* (ISO 868) e resistência ao impacto *Charpy* (ISO 179).
  - Caracterização da morfologia: microscopia eletrónica de varrimento (SEM) com microanálise de Raios-X.
- Argamassas poliméricas:
  - Caraterização ao fogo: cone calorímetro (ISO 5660).
  - Caraterização mecânica e física: resistência à flexão (RILEM CPT PCM-8), resistência à compressão (UNE-EN 1015), dureza *Shore D* (ISO 868) e percentagem de volume de vazios (ASTM D 2734).
  - Caracterização da morfologia: microscopia eletrónica de varrimento (SEM) com microanálise de Raios-X.

#### 3.2.3.1. Caraterização do comportamento ao fogo

Para garantir a segurança ao fogo dos nanocompósitos poliméricos (NC) e das AP é necessário analisar as suas principais propriedades de reação ao fogo. Os parâmetros fundamentais para caraterizar a reação ao fogo destes materiais são: tempo de ignição, velocidade de propagação das chamas, taxa de libertação de calor, perda de massa, tempo de extinção, e taxas de libertação de fumos e de gases tóxicos.

O tempo de ignição é uma propriedade importante da reação ao fogo dos materiais, pois define o início das chamas da combustão. É geralmente caracterizada pelo tempo mínimo necessário para promover a ignição e manter a combustão do material quando exposto a uma fonte de calor externa. O tempo de ignição depende de uma variedade de fatores, tais como: a quantidade de oxigénio disponível, a temperatura, as propriedades químicas, térmicas e físicas da matriz e das cargas utilizadas (Mouritz and Gibson, 2006; Ribeiro, 2006).

A taxa de libertação de calor é uma das propriedades mais importantes de reação ao fogo, pois o calor libertado pelo material durante a queima pode fornecer energia térmica adicional requerida para o crescimento e propagação do fogo. Esta propriedade tem uma influência dominante sobre as outras propriedades de reação ao fogo (ex.: propagação das chamas, geração de fumos e emissão de CO). A taxa de libertação de calor de pico, ou taxa máxima de libertação de calor são tidas como bons indicadores da inflamabilidade do material. A taxa de libertação de calor média é a média total do calor libertado ao longo do período de combustão, e é considerado o parâmetro de caraterização de reação ao fogo mais confiável (Mouritz and Gibson, 2006).

O tempo de extinção é uma medida quantitativa útil, associada à capacidade do material autoextinguir-se, arder até ao término predefinido do ensaio ou até que não haja mais material para testar (Mouritz and Gibson, 2006).

A perda de massa é outra importante propriedade de reação ao fogo, porque dá uma medida quantitativa da quantidade dos materiais que se decompõem durante a combustão. A quantidade e a taxa de decomposição dos constituintes orgânicos de um material compósito polimérico podem ser determinadas ao longo do ensaio através da medição da alteração do peso da amostra, utilizando instrumentos de pesagem (Mouritz and Gibson, 2006; Ribeiro, 2006).

Uma das principais preocupações da segurança com os produtos poliméricos é a produção de fumos densos durante um incêndio. A exposição de curta duração de seres humanos a fumos libertados a partir da combustão de um material polimérico é comumente considerada um grave perigo para a saúde. Adicionalmente, o fumo pode ser extremamente denso e, assim, reduzir a visibilidade, causando desorientação e tornando mais difícil o combate aos incêndios. Por razões de segurança, as propriedades dos fumos de muitos materiais têm sido caracterizadas. A área específica de extinção (SEA) é um parâmetro que mede a massa de compostos inflamáveis libertados durante a queima de um dado material e que posteriormente é convertida em fumo, sendo muitas vezes utilizada para definir quantitativamente a densidade do fumo (Mouritz and Gibson, 2006; Ribeiro, 2006).

Os gases tóxicos libertados durante a combustão são um grande perigo para a saúde e a principal causa de morte nos incêndios. As quantidades de monóxido de carbono (CO) e de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) produzidas pela combustão de um material compósito dependem da composição dos constituintes orgânicos, da temperatura do incêndio, e da disponibilidade de oxigénio. É de salientar que mesmo níveis de emissões reduzidas destes gases podem incapacitar ou mesmo provocar a morte (Mouritz and Gibson, 2006; Ribeiro, 2006).

A velocidade de propagação das chamas sobre a superfície dos materiais é um fator crítico no crescimento e propagação do fogo. Devido à elevada inflamabilidade de muitos compostos poliméricos, existe uma séria preocupação da segurança contra incêndios relativamente à capacidade de contenção e extinção das chamas (Mouritz and Gibson, 2006).

Tendo em consideração estes factos, para analisar e classificar a reação ao fogo das formulações dos NC e das AP foram realizados os ensaios de pequena chama (ISO 11925-2), flamabilidade (UL 94) e cone calorimétrico (ISO 5660).

### Ensaio de pequena chama

No ensaio de pequena chama ou flamabilidade, de acordo com a norma ISO 11925-2 (2010), as amostras são submetidas ao impacto direto de uma pequena chama. As dimensões dos provetes a ensaiar devem ser de 250 mm × 90 mm, sendo fixados verticalmente sobre um suporte em forma de U (Figura 9) (ISO 11925-2: 2010).

A norma estabelece que o ensaio termina quando ocorre uma das seguintes situações (ISO 11925-2: 2010):

- a) Após retirada da fonte de chama, não se observa ignição do material;
- b) Extinção da chama;
- c) A chama atinge a borda superior do provete; ou
- d) Atingiu-se o tempo pré-estabelecido pela norma para a realização do ensaio.

Os ensaios de pequena chama foram realizados no ‘Laboratório de Fumo e Fogo’ do INEGI. A velocidade de extração aplicada no ensaio foi de  $0,7 \text{ m.s}^{-1}$ . Os provetes foram submetidos a uma exposição de bordo com uma aplicação do queimador por 30 s. Após retirada da fonte de chama, e no caso de ocorrer ignição do material, contabilizaram-se o tempo de ignição e os tempos decorridos até a chama atingir determinadas marcas de referência no provete (nomeadamente a 1,9 cm, 3,8 cm, 5,6 cm e 15,00 cm do bordo inferior do provete). No fim de cada ensaio, mediu-se ainda a extensão de material destruído no provete. Neste ensaio apenas foi testado um provete de ambos os lados, pois verificou-se que durante o ensaio a chama não chegava a atingir a 3ª marca realizada (5,6 cm). Todos os provetes foram previamente condicionados por mais de 24 horas a  $23^{\circ}\text{C}$  / 50% HR antes de serem ensaiados de acordo com a norma ISO 11925-2 (2010).

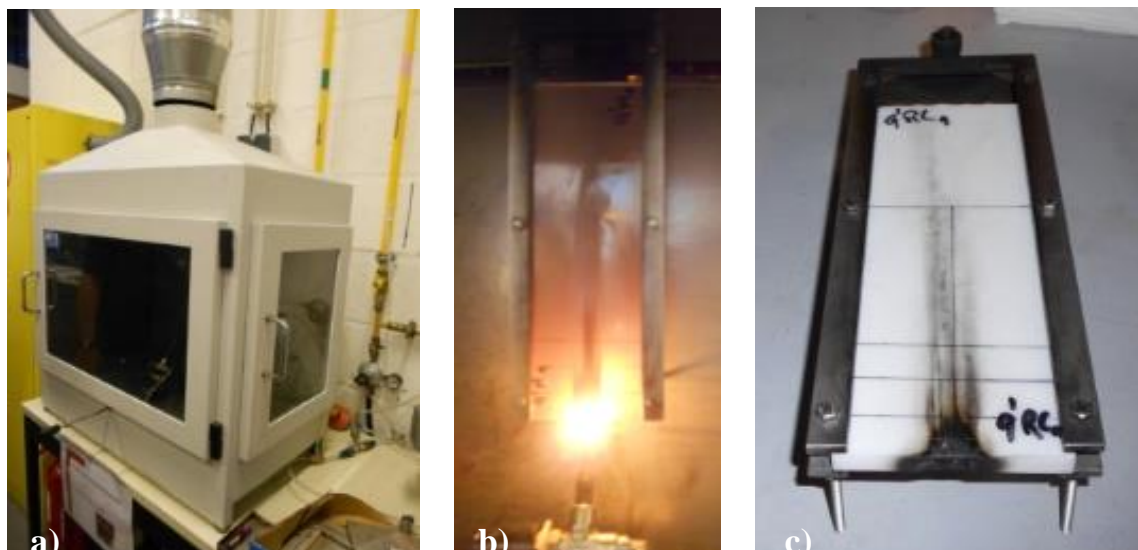


Figura 9 - Ensaio de pequena chama: a) equipamento; b) imagem obtida durante um dos ensaios, e c) amostra de um dos provetes após o ensaio

#### Ensaio de flamabilidade UL-94

O ensaio de flamabilidade foi realizado de acordo com o especificado na norma UL 94 (UL-94, 2001). Este ensaio permite determinar as características de flamabilidade de materiais plásticos. O método de ensaio consiste em incidir uma chama na extremidade dum provete de dimensões normalizadas ( $25 \times 13 \times 5 \text{ mm}^3$ ) colocado numa posição horizontal (*Horizontal Burning Test*) ou vertical (*Vertical Burning Test*) (Figura 10).

No método da posição vertical, utilizado neste estudo, a chama é removida após 10 s e, assim que ocorre a extinção da combustão, aplicada novamente durante mais 10 s. Durante o ensaio são contabilizados e/ou registados os seguintes parâmetros:

- Tempo que decorre até a combustão se extinguir após a retirada da chama (*afterflame times*), quer na primeira aplicação (t1) quer na segunda aplicação da chama (t2);
- Tempo que decorre até desaparecer a incandescência após extinção da combustão (*afterglow time*) decorrente da segunda aplicação da chama (t3);
- Registo se o provete arde ou não até à extremidade do suporte;
- Registo se caem ou não gotas flamejantes que provoquem a ignição dum papel de algodão colocado na parte inferior do *set-up* de ensaio, por baixo do provete.



Figura 10 - Ensaio UL-94: a) equipamento, e b) imagem obtida na realização de um dos ensaios

Em função dos parâmetros medidos no ensaio, o material é classificado como V-0, V-1, V-2 ou sem classificação (SC) de acordo com os requisitos especificados na Tabela 20.

Tabela 20 - Critérios de classificação do teste UL-94

Propriedade	V-0	V-1	V-2
Tempo de combustão por provete (t1 ou t2)	≤10s	≤30s	≤30s
Tempo de combustão total -5 provetes ( $\Sigma t1 + t2$ )	≤50s	≤250s	≤250s
Tempo de combustão e incandescência após a segunda aplicação de chama por provete (t2 + t3)	≤30s	≤60s	≤60s
Combustão ou incandescência de qualquer provete até à extremidade suporte	Não	Não	Não
Ignição do papel de algodão	Não	Não	Sim

Os ensaios de flamabilidade foram realizados no ‘Laboratório de Fumo e Fogo’ do INEGI. Para cada formulação foram ensaiados um conjunto de cinco provetes. Para além dos parâmetros indicados na Tabela 20, foram ainda registados os tempos de ignição (tempos decorridos entre a aplicação da chama e a ignição

dos provetes). Todos os provetes foram previamente condicionados por mais de 24 horas a 23°C / 50% HR antes de serem ensaiados de acordo com a UL 94 (UL-94, 2001).

#### Ensaio de cone calorímetro

As principais propriedades de reação fogo foram determinadas por meio do ensaio do cone calorímetro realizado de acordo com o método descrito na norma ISO 5660-1 (2002). Este método de ensaio ao fogo mede a resposta de pequenas amostras do material ( $100 \times 100 \times 0.5 \text{ mm}^3$  - NC e  $100 \times 100 \times 1.0 \text{ mm}^3$  - AP) quando expostas a níveis controlados de calor radiante e permite a determinação das propriedades mais relevantes de reação ao fogo tais como a taxa de consumo de oxigénio, taxa de libertação de calor, perda de massa, tempo de ignição, calor eficaz da combustão, área específica de extinção e taxas de libertação de monóxido e dióxido de carbono (ISO 5660-1: 2002). Todos os ensaios foram realizados no laboratório da GIDAI Group (*Fundación Leonardo Torres Quevedo, Universidade de Cantábria, Santander*), tendo sido ensaiados dois provetes por cada formulação sob as seguintes condições: orientação horizontal das amostras, utilização de um porta-amostras com moldura ( $88,4 \text{ cm}^2$  de superfície exposta), fluxo de calor de  $50 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$  e com um caudal de exaustão de  $24 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  (Figura 11).



**Figura 11 - Ensaio de cone calorimétrico: a) Preparação da amostra e b) imagem obtida na realização de um dos ensaios**

#### 3.2.3.2. Caraterização mecânica e física

A informação sobre as propriedades mecânicas e físicas dos materiais é uma questão muito importante no processo de decisão dos materiais a aplicar em qualquer sector. As propriedades finais dos materiais poliméricos normalmente estão associadas aos seguintes parâmetros:

- Propriedades dos diversos componentes (cargas, polímeros, sistema catalisador, e eventuais aditivos);
- Condições ambientais (temperatura e humidade);
- Técnicas de produção (tipo e procedimentos de mistura, processos de moldação/compactação, cura e pós-cura).

Ao contrário dos betões tradicionais cimentícios, ainda não existe muita informação sobre a influência dos parâmetros de processamento nas propriedades dos BP e AP, especialmente sobre a influência associada à adição dos nano óxidos.

Para avaliar a influência de alguns dos parâmetros do processamento, em termos de resposta do comportamento mecânico e físico das formulações de NC a AP, foram analisadas as seguintes propriedades: resistência e módulo de elasticidade à flexão, resistência ao impacto (*Charpy*) e dureza *Shore D*. Adicionalmente, para as formulações de AP foram ainda analisadas a resistência à compressão e a percentagem de volume de vazios.

#### Resistência e módulo de elasticidade à flexão

Os ensaios de flexão dos provetes de NC (Figura 12) foram realizados de acordo com norma ISO 14125 (1998), Método A. A norma ISO 14125 descreve o procedimento para a determinação das propriedades mecânicas em flexão de compósitos reforçados em três ou quatro pontos (Método A ou B). Tendo em consideração a composição e as respetivas dimensões dos provetes, são estabelecidas as variáveis do ensaio, tais como a velocidade de aplicação da carga e o vão livre.



**Figura 12 - Equipamento e *set-up* usado no ensaio de flexão para NC**

Os ensaios foram realizados numa máquina de ensaios mecânicos universal, INSTRON 4208, equipada com uma célula de carga de 1 kN em modo de controlo de deslocamento, de acordo com o Método A (flexão em 3 pontos). Para cada formulação foram testados 5 provetes com as dimensões médias de 100x10x5 mm<sup>3</sup>.

A velocidade usada em cada plano experimental foi determinada segundo a norma, tendo em consideração a espessura final das amostras a serem ensaiadas. Os provetes foram previamente condicionados a 23 °C/50 % HR por mais de 24 horas antes de serem ensaiados (ISO 14125: 1998).

Os ensaios de flexão em três pontos dos provetes de AP (Figura 13) foram efetuados de acordo com os procedimentos da recomendação RILEM-CPT PCM-8 (1995). Os ensaios foram igualmente realizados



numa máquina de ensaios mecânicos INSTRON 4208, equipada com uma célula de carga de 100 kN, em controlo de deslocamento (velocidade de 1,0 mm.min<sup>-1</sup> e um vão de 100 mm).

Para cada formulação foram testados quatro provetes com as dimensões *standard* 40x40x160 mm<sup>3</sup>. Os provetes foram previamente condicionados a 23°C / 50% HR por mais de 24 horas antes de serem ensaiados.

Em cada ensaio, quer para os provetes de NC quer para os provetes de AP, foi adquirida a curva carga-deflexão a partir da qual foram determinados e calculados os seguintes parâmetros: resistência e módulo de elasticidade à flexão. A resistência à flexão foi calculada segundo a recomendação RILEM, enquanto o módulo de elasticidade foi obtido através do declive dos gráficos tensão/deformação entre os pontos  $\varepsilon_i = 0,0005$  e  $\varepsilon_f = 0,0025$ .

A deformação também foi calculada empiricamente segundo a Equação 3.2.

$$\varepsilon = \frac{6 \times d \times esp}{L^2} \quad (3.2)$$

onde  $\varepsilon$  é a deformação,  $d$  o deslocamento observado durante o ensaio (mm),  $esp$  a espessura da amostra (mm) e  $L$  o vão usado durante a realização do ensaio (mm).



**Figura 13 - Equipamento e *set-up* usado no ensaio de flexão para AP**

### Resistência à Compressão

Os ensaios de compressão dos provetes de AP foram realizados utilizando as metades sobrantes dos provetes ensaiados à flexão, de acordo com norma UNE-EN 1015-11 (2000).

Foi utilizada uma velocidade de carga de 1,25 mm.min<sup>-1</sup> sobre uma área de carregamento de 40x40 mm<sup>2</sup>. Para cada formulação foram testados igualmente quatro provetes previamente condicionados a 23°C/50% HR por mais de 24 horas (UNE-EN 1015-11, 2000).

Os ensaios foram igualmente realizados na máquina INSTRON 4208, equipada com uma célula de carga de 300 kN.

É de ressaltar que este método de ensaio é semelhante ao especificado na norma EN 196-1: 2005, que é normalmente utilizado para a determinação da resistência das argamassas cimentícias.

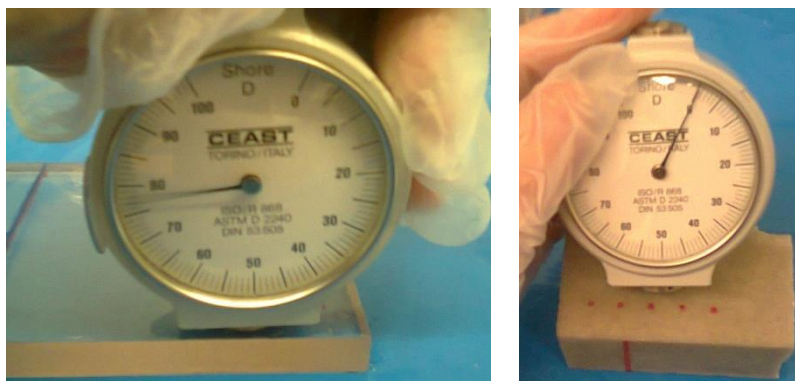
O *set-up* do ensaio compressão utilizado encontra-se ilustrado na Figura 14.



**Figura 14 - Equipamento e *set-up* usado no ensaio de compressão para AP**

#### Ensaio de medição da dureza - *Shore D*

Este método fornece um valor de dureza empírica que não se relaciona com as outras propriedades ou características fundamentais. O valor da dureza é determinado pela penetração do durómetro na amostra. Quanto maior for o valor lido, maior é a resistência do material. Neste estudo foi usado um durómetro *Shore D* CEAST indicado para materiais de elevada dureza (Figura 15).



**Figura 15 - Medição da dureza com um durómetro *Shore D* CEAST**

As espessuras das amostras foram no mínimo de 4 mm, e os pontos de medição foram afastados de pelo menos 9 mm a partir de qualquer extremidade e de 6 mm entre pontos de medição.



Para cada formulação de NC e AP foram realizadas cinco medições. Todas as amostras foram previamente condicionadas a 23 ° C/50% RH por mais de 24 horas antes de serem ensaiadas de acordo com a norma ISO 868 (2003).

#### Ensaio de resistência ao impacto *Charpy*

A resistência ao impacto sem entalhe foi medida através do ensaio de *Charpy* de acordo com uma versão suprimida da ISO 179 (1982) (devido ao equipamento disponível no laboratório apenas permitir ensaiar amostras de dimensões de acordo com essa versão). Foram utilizadas amostras sem indentação e com dimensões médias de 50×6×4 mm<sup>3</sup> (amostras tipo 2).

Os ensaios foram realizados com o pêndulo *Hounsfield Tensometer Ltd., Croydon, UK* (Figura 16). Foram testadas cinco amostras por cada formulação de NC que foram previamente condicionadas a 23 C/50% RH por mais de 24 horas antes de serem ensaiadas (ISO 179: 1982).

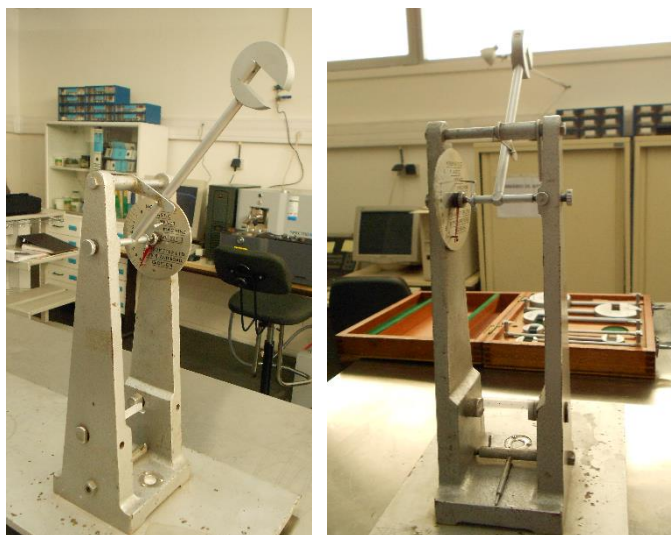


Figura 16 - *Set-up* usado no ensaio de *Charpy*

#### Percentagem do volume de vazios

A carência de compatibilidade adequada entre adições/matriz faz com que a adesão interfacial não seja suficientemente boa, levando normalmente a um volume de vazios superior e por sua vez afetando negativamente as propriedades finais do material compósito.

A percentagem de volume de vazios foi calculada segundo o método C da norma ASTM D 2734 (2009). Para tal foi primeiramente calculada a densidade teórica ( $d_{tc}$ ), de acordo com a Equação 3.3, com base nas percentagens dos diferentes componentes utilizados.

$$d_{tc} = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{d_i}} \quad (3.3)$$

onde  $d_{tc}$  representa a densidade teórica ( $\text{g.cm}^{-3}$ ),  $w_i$  a percentagem mássica usada de cada componente (%) e  $d_i$  a densidade respetiva de cada material utilizado ( $\text{g.cm}^{-3}$ ).

O cálculo da densidade ( $\text{g.cm}^{-3}$ ) obtida de forma experimental ( $d_{ex}$ ) foi realizado através da Equação 3.4 (ASTM, 2009).

$$d_{ex} = \frac{M}{V} \quad (3.4)$$

onde  $M$  é a massa (g) e  $V$  o volume de cada provete produzido ( $\text{cm}^3$ ).

A partir dos valores das densidades teórica e experimental procedeu-se ao cálculo teórico da percentagem de volume de vazios ( $V_v$ ) para cada formulação de AP, segundo a Equação 3.5 (ASTM D 2734, 2009).

$$V_v = \frac{d_{tc} - d_{ex}}{d_{tc}} \quad (3.5)$$

Foram avaliadas cinco amostras por cada formulação de AP que foram previamente condicionadas a  $23^\circ\text{C}/50\% \text{ RH}$  por mais de 24 horas antes de serem ensaiadas (ASTM D 2734, 2009).

### 3.2.3.3. Caracterização da morfologia

#### Microscopia eletrónica de varrimento com microanálise de Raios-X

Para analisar a morfologia nas amostras de NC e AP, foi utilizado um microscópio eletrónico de varrimento JEOL JSM 6301F / Oxford INCA Energy 350. Os ensaios com o microscópio eletrónico de varrimento com espectroscopia de raios X por dispersão em energia foram realizados no CEMUP (Centro de Materiais da Universidade do Porto).

### 3.3. Segurança ocupacional e ambiental

#### 3.3.1. Medidas Preventivas e de Controlo

A produção das formulações de NC e de AP foi realizada por um único membro da equipa de investigação, o qual usou diversos equipamentos de proteção coletiva e individual (EPI).

Como proteção coletiva foi utilizada uma *hotte* (Figura 17) e ventilação/exaustão geral mecânica/natural. No entanto, devido à *hotte* estar localizada num laboratório e andar diferente do restante equipamento para a produção das AP, as formulações de AP foram realizadas num laboratório que apenas tinha ventilação natural/mecânica geral.

Como EPI (Figura 18) foram utilizados um total de cinco camadas de luvas, uma máscara de proteção com filtros A2P3 (formulações de NC) e ABEK1P3 (formulações de AP), óculos de proteção, fato de *tyvek* e proteção de polipropileno descartável para os pés.

Vários estudos demonstraram que as NP têm a capacidade de penetrar através das luvas de proteção quando estas são submetidas a contínuas deformações mecânicas ao longo de um certo período de tempo; sendo assim, recomenda-se o uso de mais do que um par de luvas (Amoabediny *et al.*, 2009; Castellano *et al.*, 2009; Groso *et al.*, 2010; Dolez *et al.*, 2011, 2013).

Durante a produção de NC e de AP são provocadas deformações mecânicas nas luvas e a utilização dos produtos químicos (por ex.: acetona, resina) também degradam a sua resistência. Foram, por isso, utilizadas várias camadas de luvas (2 de borracha nitrílica/látex com  $\cong 500 \mu\text{m}$  de espessura e 3 de nitrilo/látex com  $\cong 100 \mu\text{m}$  de espessura) de forma a garantir que o operador não tivesse exposição cutânea a NP.



Figura 17 - *Hotte* utilizada para a produção das formulações de NC

Máscaras ou respiradores com filtros são comumente utilizados para a proteção pessoal do sistema respiratório para a exposição a partículas inaláveis e produtos químicos. A utilização de máscaras é muitas vezes necessária quando as medidas de controlo e prevenção de engenharia e organizacionais não são suficientes para garantir que as exposições dos trabalhadores a contaminantes e riscos fiquem dentro dos limites normais ou estabelecidos.

Os filtros foram selecionados tendo atenção aos materiais utilizados (Tabela 21) e ao tipo de proteção

coletiva no local de trabalho. Os VLE (valor limite de exposição) considerados foram aqueles que se encontram mencionados no Decreto-Lei 24/2012, nas diretivas da União Europeia ou na folha de dados de segurança do material (Tabela 21). Verificou-se, no entanto, que alguns dos materiais não possuíam informação nestes documentos. Então, como uma medida preventiva para estes casos, considerou-se os VLE aplicados nos Estados Unidos da América.

Algumas linhas de investigação apontam as máscaras/filtros P-100, FFP3 e P3 como sendo os mais eficientes (Amoabediny *et al.*, 2009). Vários estudos indicam que a proteção do sistema respiratório com máscaras e com estes filtros são apenas eficazes para partículas com dimensões superiores a 40 nm (Kaluza *et al.*, 2009; NIOSH, 2009; Haghighat *et al.*, 2012). Tendo em consideração os resultados desses estudos, durante a produção dos NC foram utilizados os filtros A2P3, pois são suficientes para proteger o operador de gases e vapores de compostos orgânicos (com ponto de ebulição > 65°C), e de concentrações de partículas 30 vezes superiores aos VLE. Aquando a produção das AP foram utilizados os filtros ABEK1P3, os quais são adequados para proteger o trabalhador contra vapores orgânicos, gases ácidos inorgânicos, amoníaco e derivados e partículas finas com concentrações 30 vezes superiores aos VLE.

Os óculos podem oferecer um elevado nível de proteção dos olhos, especialmente quando existem condições de exposição a riscos provenientes de gotículas líquidas, gases e poeiras.



**Figura 18 - Alguns EPI usados na produção de AP**

Tabela 21 - Informação considerada para a seleção dos filtros para as máscaras de proteção

Material	Componentes	CAS	IPVS	VLE	Filtro
Acetona	Acetona	67-64-1	20000 ppm	8h =1210 mg/m <sup>3</sup> ou 500 ppm	Vapores orgânicos
Resina de poliéster insaturado	Estireno	100-42-5	5000 ppm	8h =20 ppm CP=40 ppm	Vapores orgânicos
Acelerador	Octoato de cobalto	136-52-7	20 mg/m <sup>3</sup>	8h =0.02 mg/m <sup>3</sup>	Partículas
	Xileno	1330-20-7	1000 ppm	8h =251 mg/m <sup>3</sup> ou 50 ppm CP =442 mg/m <sup>3</sup> ou 100 ppm	Vapores orgânicos
	Éter de petróleo	64742-82-1	10000 ppm	8h =500 ppm	Vapores orgânicos
Catalisador	Ftalato de diisobutilo	84-69-5	9300 mg/m <sup>3</sup>	8h =5 mg/m <sup>3</sup>	Vapores orgânicos e partículas
	Peróxido de metil-etil-cetona	1338-23-4		CP =0.2 ppm	Vapores orgânicos
	Álcool de diacetona	123-42-2	2100 ppm	8h =50 ppm	Vapores orgânicos
	Metil-etil-cetona	78-93-3	3000 ppm	8h =600 mg/m <sup>3</sup> ou 200 ppm CP =900 mg/m <sup>3</sup> ou 300 ppm	Vapores orgânicos
	Peroxido de hidrogénio	7722-84-1	75 ppm	8h =1 ppm	Vapores orgânicos
RC	Sal organofosforado				Partículas
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de alumínio	1344-28-1		8h =10 mg/m <sup>3</sup>	Partículas
Mg(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de magnésio	1309-42-8		8h =10 mg/m <sup>3</sup>	Partículas
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício	7631-86-9	3000 mg/m <sup>3</sup>		Partículas
Agente ativo de silano	Álcool metílico	67-56-1	25000 ppm	8h =260 mg/m <sup>3</sup> ou 200 ppm	Com fornecimento de ar
	1,2-etanodiamina, N-3- (trimetoxissilil) propil-, N- (fenil metil) deriv. metílicos, cloridrato	171869-89-9			
	N-[3-(trimetoxissilil) propil] etilenodiamina	1760-24-3			Multi-gases/Vapores
Areia siliciosa	Dióxido de silício	7631-86-9	3000 mg/m <sup>3</sup>		Partículas
Desmoldante	Éter de petróleo	64742-82-1	10000 ppm	8h =500 ppm	Vapores orgânicos
	Solvente de nafta (petróleo), leve aroma	64742-95-6			
	Xileno	1330-20-7	1000 ppm	8h =251 mg/m <sup>3</sup> ou 50 ppm CP =442 mg/m <sup>3</sup> ou 100 ppm *	Vapores orgânicos
	Etil benzeno	100-41-4	2000 ppm	8h =442 mg/m <sup>3</sup> ou 100 ppm CP =884 mg/m <sup>3</sup> ou 200 ppm	Vapores orgânicos

**Legenda:** CAS - Chemical Abstracts Service; IPVS - Imediatamente Perigoso para a Vida e para a Saúde; 8h - valor limite de exposição ponderado em 8h; CP - valor limite para exposição de curto prazo.

Foi utilizado um fato descartável de *tyvek* da 3M™ para proteção do corpo do trabalhador. O modelo utilizado (4520) é ideal para proteger o corpo de respingos e poeiras perigosas (ex.: amianto). Este EPI é

feito de polipropileno leve, respirável com resistência à chama. Estudos mostraram que os não-tecidos, como o têxtil de polipropileno de alta densidade (tipo *tyvek*) são muito mais eficientes contra as possíveis penetrações/exposições a NP. Assim, é recomendando o não uso de roupas de proteção de tecidos como o algodão (Amoabediny *et al.*, 2009).

A proteção dos pés foi realizada com elementos de polipropileno descartáveis para proteger o calçado de contaminantes relacionados com o trabalho de produção de NC e AP e evitar a contaminação posterior de espaços vizinhos.

### 3.3.2. Métodos de avaliação de riscos

A avaliação dos riscos envolvidos no processo de produção de NC e de AP foi realizada através de métodos semiquantitativos e quantitativos.

Os métodos semiquantitativos (híbridos) são uma representação quantitativa combinada com uma qualitativa (Khan *et al.*, 2015). Neste estudo foram utilizados os seguintes 7 métodos semiquantitativos de avaliação de riscos:

1. *French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety method (ANSES)*,
2. *Control Banding Nanotool (CB Nanotool)*,
3. *Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne method (EPFL)*,
4. *Guidance working safely with nanomaterials and nanoproducts (GWSNN)*,
5. *Istituto Superiore per la Prevenzione e la Sicurezza del Lavoro, Italy method (ISPESL)*,
6. *Precautionary Matrix for Synthetic Nanomaterials (PMSN) e*
7. *Stoffenmanager Nano*.

Foram selecionados estes métodos tendo em consideração os trabalhos de investigação já realizados pela equipa deste projecto (Sousa, 2012; Silva *et al.*, 2015)

Os principais parâmetros analisados por estes métodos de avaliação de risco encontram-se indicados na Tabela 22, e a base de cada um dos métodos sumariamente descrita nos itens 3.3.2.1 a 3.3.2.7














**Tabela 22 - Principais parâmetros dos métodos de avaliação de risco semiquantitativos para NM**

Método/Parâmetros	Físicos	Saúde	Químicos	Exposição
1) ANSES	X	X	X	X
2) CB Nanotool	X	X		X
3) EPFL	X			X
4) GWSNN	X	X		X
5) ISPESL	X	X	X	X
6) PMSN	X		X	X
7) Stoffenmanager Nano	X	X		X

### 3.3.2.1. *French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety*

ANSES é um método de avaliação de risco por matrizes de risco. Os valores do risco e os correspondentes níveis de controlo são obtidos através da sobreposição das bandas de perigo e das bandas de exposição (potenciais emissões). As bandas de risco podem assumir cinco níveis, como indicado na Tabela 23, desde HB1 - muito baixo (não há risco significativo para a saúde) até HB5 - muito alto (risco muito elevado, o que exige uma avaliação completa do problema por um especialista). Estas classificações podem ser agravadas com fatores de incremento (Figura 19) que visam mitigar as incertezas quanto à toxicidade dos NM (ANSES, 2010).

**Tabela 23 - ANSES: Níveis de risco**

		Nível de toxicidade				
		HB1	HB2	HB3	HB4	HB5
Classificação e rotulagem						
		Atenção: Irritante para olhos e pele (2) - H319 e H315 E todas as frases H de outra forma não referenciadas	Atenção: Toxicidade aguda (4) - H302, H312 e H332 Nocivo por ingestão, em contacto com a pele e se inalado	Atenção: Toxicidade Aguda (3) - H301, H311 e H331 Tóxico por ingestão, em contacto com a pele e se inalado	Perigo: Toxicidade Aguda (1-2) - H300, H310 e H330 Fatal se ingerido, em contato com a pele e se inalado	Perigo: Sensibilização respiratória (1), Carcinogenicidade (1A-1B) e Mutagenicidade (1A-1B) - H334, H350, H350i e H340
						
			Atenção: Tóxico para órgãos-alvo específicos (2) - H371 Pode causar danos aos órgãos com apenas uma única exposição	Atenção: Tóxico para órgãos-alvo específicos (2) - H373 Pode causar dano aos órgãos através da exposição repetida ou prolongada	Perigo: Tóxico para órgãos-alvo específicos (1), e Toxicidade reprodutiva (1A-1B) - H370, H372, H360, H360F, H360D, H360FD, H360Fd e H360Df Causa danos aos órgãos com apenas uma única exposição ou através da exposição repetida ou prolongada, suspeito e/ou pode afetar o feto e/ou a fertilidade	Pode causar sintomas alérgicos, asma ou dificuldades respiratórias, cancro com/sem inalação e causar defeitos genéticos
						
				Perigo: Corrosão / irritação (1) - H314 Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves	Atenção: Carcinogenicidade (2) e Toxicidade reprodutiva (2) - H351, H361, H361f, H361d e H361fd Suspeito de causar cancro e suspeito de afetar o feto e/ou a fertilidade	Atenção: Mutagenicidade (2) - H341 Suspeito de causar defeitos genéticos
						
				Atenção: Sensibilização da pele (1) e Tóxico para órgãos-alvo específicos (3) - H317, H335 e H336 Pode provocar uma reação alérgica cutânea e Pode causar irritação respiratória, sonolência e tonturas		

As bandas de exposição são definidas de acordo com o potencial de emissão do NM, seja no seu estado natural ou inserido numa matriz. O estado físico é um parâmetro fundamental para avaliar a emissividade das NM, e, por conseguinte, o nível potencial de exposição do operador durante o manuseamento do produto. As bandas de exposição podem assumir quatro níveis como explicitado na Tabela 24: EP1 - sólido; EP2 - líquido; EP3 - em pó; e EP4 – aerossol (ANSES, 2010).

A partir da matriz resultante pode ser definido o nível de controlo (Tabela 25) que corresponde a soluções técnicas para a prevenção coletiva a serem implementadas no local de trabalho. Os níveis de controlo sugeridos correspondem a: CL1 - ventilação natural ou mecânica geral; CL2 - ventilação local; CL3 - ventilação fechada; CL4 - contenção completa; e CL5 - confinamento total e análise/revisão por um especialista (ANSES, 2010).

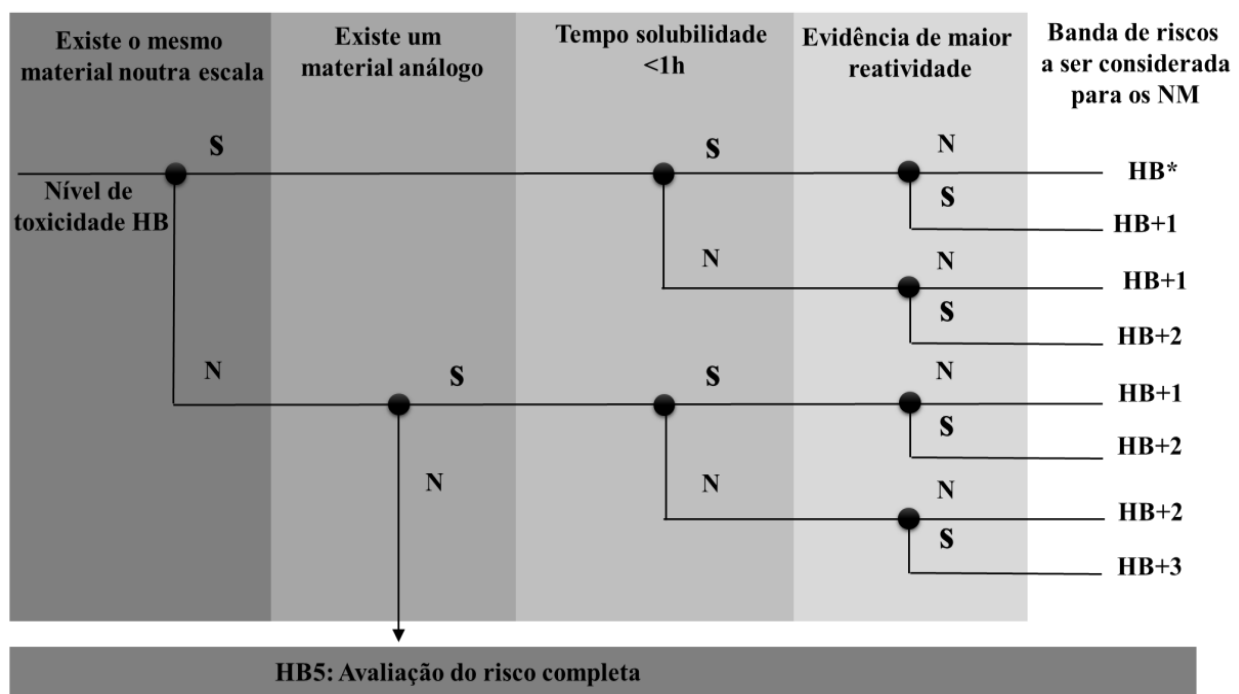


Figura 19 - ANSES: Incremento no nível

Tabela 24 - ANSES: Bandas de exposição			
Estado físico - Potencial de emissão			
Sólido EP1	Líquido EP2	Pó EP3	Aerossol EP4
Casos específicos de modificação banda devido à tendência natural do material			
Friáveis sólidos (+2 bandas)	Líquido altamente volátil (+1 banda)	Empoeiramento elevado ou moderado (+1 banda)	-
Casos específicos de modificação banda devido a operação do processo			
Poeiras criadas por forças externas (+3 bandas)	Pó gerado por evaporação (+ 1/2 + banda de acordo com empoeiramento)		
Fusão (+1 banda)	Pulverização (+2 bandas)	Pulverização (+1 banda)	-
Dispersão num líquido (+1 banda)	Nenhuma criação de aerossóis durante o processo (-1 banda)		



Tabela 25 - ANSES: Níveis de controlo

Risco	Potencial de emissão			
	EP1	EP2	EP3	EP4
HB1	CL1	CL1	CL2	CL3
HB2	CL1	CL1	CL2	CL3
HB3	CL1	CL1	CL3	CL4
HB4	CL2	CL2	CL4	CL5
HB5	CL5	CL5	CL5	CL5

### 3.3.2.2. *Control Banding Nanotool*

O CB Nanotool consiste numa matriz de quatro por quatro fatores que relaciona os parâmetros de gravidade com os de probabilidade de exposição (Tabela 26) (Zalk, 2009).

Tabela 26 - CB Nanotool: Fatores de análise

Gravidade		Probabilidade
Material de origem	Nanomaterial	Exposição
	<u>Reatividade superficial:</u> Elevada: 10; Média: 5; Baixa: 0; Desconhecida: 7.5	
<u>VLE (mg/m<sup>3</sup>):</u> <10 µg.m <sup>-3</sup> : 10; 10 - 100 µg.m <sup>-3</sup> : 5; 101 µg.m <sup>-3</sup> - 1 mg.m <sup>-3</sup> : 2.5; > 1mg.m <sup>-3</sup> : 0; Desconhecida: 7.5	<u>Forma da partícula:</u> Tubular, fibrosa: 10; Anisotrópica: 5; Compacta/ esférica: 0; Desconhecida: 7.5	<u>Quantidade estimada usada na operação diariamente (mg):</u> > 100 mg: 25; 11 - 100 mg: 12.5; 0 - 10 mg: 6.25; Desconhecida: 18.75
<u>Carcinogenicidade:</u> Sim: 4; Não: 0; Desconhecida: 3	<u>Diâmetro:</u> 1 - 10 nm: 10; 11 - 40 nm: 5; 41 - 100 nm: 0; Desconhecido: 7.5	<u>Pulverulência/névoa:</u> Elevada: 30; Média: 15; Baixa: 7.5; Desconhecida: 22.5
<u>Toxicidade reprodutiva:</u> Sim: 4; Não: 0; Desconhecida: 3	<u>Solubilidade:</u> Insolúvel: 10; Solúvel: 5; Desconhecido: 7.5	<u>Número de trabalhadores com exposição similar:</u> > 15: 15; 11 - 15: 10; 6 - 10: 5; Desconhecido: 11.25
<u>Mutagenicidade:</u> Sim: 4; Não: 0; Desconhecida: 3	<u>Carcinogenicidade:</u> Sim: 6; Não: 0; Desconhecida: 4.5	<u>Frequência da operação:</u> Diária: 15; Semanal: 10; Mensal: 5; Maior que mensal: 0; Desconhecida: 11.25
<u>Toxicidade dérmica:</u> Sim: 4; Não: 0; Desconhecida: 3	<u>Toxicidade reprodutiva:</u> Sim: 6; Não: 0; Desconhecida: 4.5	<u>Duração da operação (horas/turno):</u> > 4h: 15; 1 - 4 h: 10; 30 - 60 min: 5; <30 min: 0; Desconhecida: 11.25
<u>Capacidade de provocar asma:</u> Sim: 4; Não: 0; Desconhecida: 3	<u>Mutagenicidade:</u> Sim: 6; Não: 0; Desconhecida: 4.5	
	<u>Toxicidade dérmica:</u> Sim: 6; Não: 0; Desconhecida: 4.5	
	<u>Capacidade de provocar asma:</u> Sim: 6; Não: 0; Desconhecida: 4.5	

Os fatores de gravidade considerados para os NM são: a química da superfície, a forma das partículas, o diâmetro da partícula, a solubilidade, a carcinogenicidade, a toxicidade reprodutiva, a mutagenicidade, a toxicidade cutânea e a capacidade de provocar crises asmáticas (Zalk, 2009).

Contudo, as propriedades gerais e físico-químicas dos NM são muitas vezes desconhecidas. Esta questão é solucionada pela adição de informações sobre o material de origem à microescala. Estes dados encontram-se normalmente mais disponíveis e podem incluir fatores de ‘entrada’ de uma forma mais adequada para cada fator de ponderação (Zalk, 2009).

Relativamente ao material de origem os fatores de gravidade apreciados são: VLE, a carcinogenicidade, a toxicidade reprodutiva, a mutagenicidade, o potencial perigo dérmico e de provocar asma. A pontuação geral da gravidade é determinada com base na soma de todos os pontos dos fatores de gravidade (Zalk, 2009).

A informação relativa ao eixo dos fatores probabilísticos enquadra-se com informações convencionais. A avaliação destes fatores é baseada nas condições existentes no local de trabalho que afetam o grau de exposição a que os trabalhadores podem estar potencialmente expostos a NM, tais como: a quantidade estimada de NM usada durante a operação, poeiras/neblinas, o número de trabalhadores expostos, a frequência e duração da operação (Zalk, 2009).

Através desta metodologia de avaliação de riscos podem ser obtidas medidas de controlo adequadas que podem ser classificadas em: RL1 - ventilação geral, RL2 - exaustores ou ventilação de exaustão local, RL3 - confinamento, e RL4 - procurar aconselhamento especializado (Tabela 27) (Zalk, 2009).

**Tabela 27 - CB Nanotool: Matriz**

		Probabilidade			
		Extremamente improvável (0-25)	Pouco provável (26-50)	Provável (51-75)	Muito provável (76-100)
Gravidade	Muito Elevada (76-100)	RL3	RL3	RL4	RL4
	Elevada (51-75)	RL2	RL2	RL3	RL4
	Média (26-50)	RL1	RL1	RL2	RL3
	Baixa (0-25)	RL1	RL1	RL1	RL2

### 3.3.2.3. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL)

Este método foi desenvolvido após a realização de um estudo *online* para analisar as medidas e práticas de segurança ocupacional que os investigadores nos laboratórios de investigação utilizavam ao manipularem NM. Este estudo obteve um resultado surpreendente: verificou-se que quase três quartos dos duzentos e quarenta inquiridos não possuíam regras internas a seguir em relação à manipulação de NP, cerca de metade deles não tinham regras e mais de um quarto não tinham conhecimento de qualquer regulamento interno (Groso *et al.*, 2010).

Tendo em consideração estes factos uma equipa da EPFL desenvolveu uma metodologia de análise de risco simples para os processos e tipos de NP habituais utilizados nos laboratórios investigação e que,

simultaneamente, indica medidas de redução do risco. O método EPFL consiste numa árvore de decisão (Figura 20) para ‘nano-laboratórios’ possuindo três classes de risco que correspondem a abordagens similares aplicadas a outros tipos de perigos (ex.: biológicos, químicos ou radiação) (Groso *et al.*, 2010).

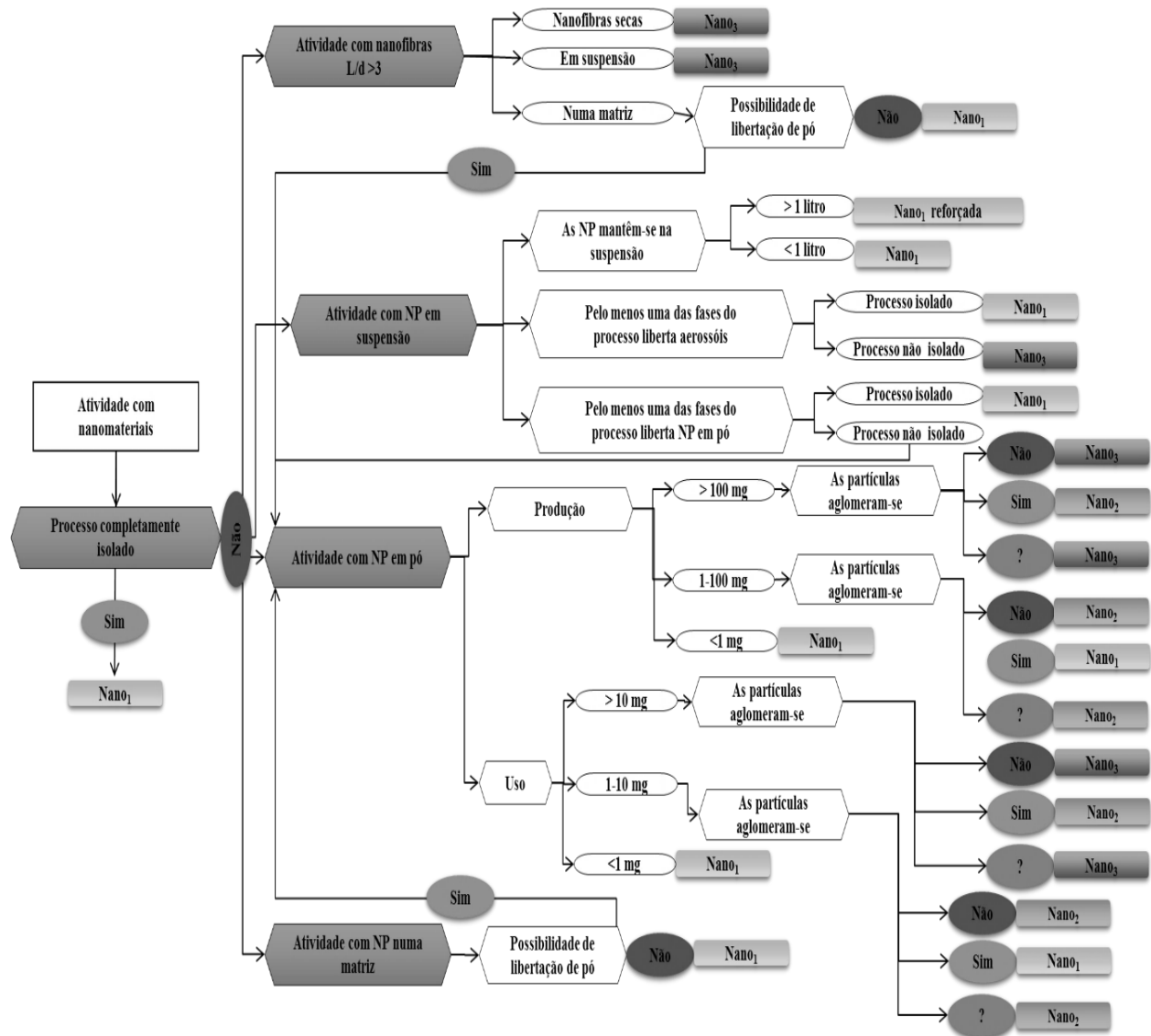


Figura 20 - EPFL: Árvore de decisão

Esta árvore de decisão analisa as medidas de proteção coletivas estabelecidas (confinamento/isolamento), a forma/estado dos NM (fibra, pó, suspensão líquida e inseridas numa matriz), a tipologia de manipulação (produção ou utilização), a quantidade de NM utilizada, a possibilidade de libertar poeiras ou aerossóis durante a manipulação e a capacidade de aglomeração dos NM. A classificação de risco pode ser: Nano1 (baixo), Nano2 (médio) e Nano3 (alto). Com a classificação de risco podem ser definidas várias medidas de controlo: técnicas, organizacionais, proteção individual e manutenção/limpeza (Groso *et al.*, 2010).

### 3.3.2.4. *Guidance Working Safely with Nanomaterials and Nanoproducts (GWSNN)*

O método GWSNN analisa os diferentes cenários de risco através de uma matriz de decisão três por três, categorias de risco *versus* classes de exposição, indicando as opções/procedimentos que devem ser adotados para garantir as condições de segurança durante o trabalho com NM (Tabela 28) (Cornelissen *et al.*, 2011).

As categorias de risco podem ser classificadas como: 1 - NM solúvel (solubilidade > 100 mg/l); 2 - NM sintético, persistente (não fibrosos); e 3 - NM fibroso, não solúvel (podendo ter efeitos semelhantes à exposição do amianto). A classificação da exposição é realizada com base na exposição potencial a NM nas diferentes atividades relacionadas com a produção de NC poliméricos: I - trabalho em confinamento total não havendo emissão livre de NP; II - possível emissão de NP incorporadas numa matriz; e III - é possível a emissão livre de NP (Cornelissen *et al.*, 2011).

As medidas de controlo recomendadas são: A - ventilação adequada, se necessário exaustão local e/ou contenção da fonte de emissão e uso de equipamentos de proteção individual apropriados; B - de acordo com a estratégia hierárquica da Higiene Ocupacional, as medidas técnicas e organizacionais de proteção possíveis são avaliadas tendo em conta a sua viabilidade económica; e C- estratégia hierárquica da Higiene Ocupacional deverá ser rigorosamente aplicada e todas as medidas técnicas e organizacionais de proteção viáveis têm que ser implementadas (Cornelissen *et al.*, 2011).

**Tabela 28 - GWSNN: Matriz**

		Risco		
		H1: NM solúvel (solubilidade > 100 mg / l)	H2: NM sintético, persistente (não fibrosos)	H3: NM fibroso, não solúvel (podendo ter efeitos semelhantes à exposição do amianto)
Exposição	E1: Trabalho em confinamento total não havendo emissão livre de NP	A	A	B
	E2: possível emissão de NP incorporadas numa matriz ou num líquido	A	B	C
	E3: Possível a emissão livre de NP	A	C	C

### 3.3.2.5. *Istituto Superiore per la Prevenzione e la Sicurezza del Lavoro (ISPESL)*

Na Tabela 29 encontra-se sintetizada a metodologia do ISPESL (Giacobbe *et al.*, 2009).

O método de avaliação de riscos ISPESL é baseado em 10 fatores: A) número de trabalhadores expostos, B) frequência da exposição, C) frequência da manipulação direta, D) dimensões das NP, E) comportamento das NP (ex.: capacidade de dispersão ou aglomeração), F) eficácia dos equipamentos de proteção individual utilizados, G) organização/procedimentos do trabalho, H) características toxicológicas das substâncias, I) risco de incêndio e explosão e J) adequação do local e das instalações do trabalho. Os referidos fatores são denominados ‘fatores nível de risco’, e cada um deles pode assumir três valores crescentes: 1 (baixo), 2 (médio) e 3 (alto), referidos como ‘níveis de risco’ (Giacobbe *et al.*, 2009).

Tabela 29 - ISPEL: Fatores de análise

Fatores	Nível de risco		
	Baixo - 1	Médio - 2	Elevado - 3
<b>A - N.º de trabalhadores expostos</b>	1 - 2	3 - 5	> 5
<b>B - Frequência de exposição</b>	< 2 h/dia	$\geq 2$ h/dia e $\leq 6$ h/dia	> 6 h/dia
<b>C - Dimensão das NP</b>	> 70 nm	$\geq 10$ nm e $\leq 70$ nm	< 10 nm
<b>D - Comportamento das NP</b>	Tendência elevada de aglomeração	Tendência média de aglomeração	Tendência elevada de dispersão
<b>E- Frequência de manipulação direta diária</b>	< 2 h/dia	$\geq 2$ h/dia e $\leq 4$ h/dia	> 4 h/dia
<b>F - Eficácia dos EPI usados</b>	Luvas de borracha; óculos de proteção ou máscara de proteção visual; máscara com filtro (HEPA); batas impermeáveis de não tecidos	Uso de alguns EPI mencionados	Não se utiliza nenhum EPI
<b>G - Organização do trabalho/procedimentos</b>	Boas práticas de trabalho: formação/informação; equipamentos de limpeza/ manutenção; uso e manutenção dos EPI	Procedimentos simples e limitados	Sem organização dos procedimentos ou acesso livre ao local de trabalho por qualquer pessoa
<b>H - Características toxicológicas</b>	Recomendações de prudência relativas aos perigos das substâncias/ preparações (P302+352, P285): após o contato com a pele, lave imediatamente com água; em caso de ventilação insuficiente, usar EPI respiratório.	Recomendações de prudência relativas aos perigos das substâncias/ preparações (P260, P305+351+338, P315, P280): não respirar a poeira; em caso de contacto com os olhos, lavar imediatamente com água em abundância e consultar um especialista; usar vestuário de proteção adequado; usar luvas apropriadas; usar proteção facial e ocular adequada	Frases de risco (H319, H335, H351): irritante para os olhos; irritante para o sistema respiratório; evidência limitada de efeitos cancerígenos
<b>I - Risco de incêndio e explosão</b>	Não considerada	Improvável	Provável
<b>J - Adequação dos espaços de trabalho e das instalações</b>	Sala limpa de classe $\leq 100$ ; uso de ventilação localizada; uso de uma caixa de luvas	Sala limpa de classe $\leq 1.000$ a $\leq 10.000$	Sala limpa de classe $\geq 100.000$
<b><math>\Sigma(A \text{ a } J)</math></b>			
<b>Fator de correção</b>	0.5 - Bom conhecimento científico	1.0 - Conhecimento científico suficiente	2.0 - Conhecimento científico insuficiente
<b>Avaliação de Risco</b>	$\Sigma(A \text{ a } J) \times \text{Fator de correção}$		
<b>Nível total de risco</b>	Baixo [5 - 15]	Médio [16 - 35]	Elevado [36 - 60]

Como o uso de NM apresenta ainda muitas incertezas relativas à sua perigosidade (ou toxicidade), a avaliação de risco aplica um índice denominado ‘fator de correção’. Este índice assume um valor dentro do intervalo entre 0,5 e 2,0, de acordo com o nível conhecimento científico existente relativamente ao NM estudado. Este assume os seguintes valores: 0,5 - bom conhecimento científico; 1,0 - conhecimento científico suficiente; 2,0 - conhecimento científico insuficiente (Giacobbe *et al.*, 2009).

A avaliação de riscos (Equação 3.5) é calculada através da soma dos valores assumidos pelos fatores nível de risco (*fr*) (de A a J) e multiplicado pelo fator de correção (*fc*). O resultado da avaliação consiste em vários

níveis de risco subdivididos de forma crescente: nível de risco ‘baixo’ (5-15), nível de risco ‘médio’ (16-35), e nível de risco ‘elevado’ (36-60) (Giacobbe *et al.*, 2009).

$$Avaliação\ de\ Riscos = \sum_{i=A}^J (fr)_i \times fc \quad (3.5)$$

#### 3.3.2.6. Precautionary Matrix for Synthetic Nanomaterials (PMSN)

O método PMSN estima a necessidade de precaução, representando a relação entre os parâmetros: a ‘nano-relevância de acordo com a matriz de precaução’ (N), o ‘efeito potencial’ (W), a ‘exposição potencial dos seres humanos ou impactos para o meio ambiente’ (E) e ‘condições específicas’ (S) (Höck *et al.*, 2011).

A matriz da precaução deve ser preenchida de acordo com o seguinte procedimento: 1) fazer um inventário dos materiais/produtos/aplicações; 2) verificar a nano-relevância; 3) analisar e dividir o processo por etapas; 4) analisar cada etapa do processo sequencialmente; 5) inserir informações gerais na matriz; 6) completar a informação técnica da matriz da precaução; 7) especificar as fontes de informação; 8) obter informações; 9) concluir a matriz; e 10) explicar qualquer necessidade de ação (Höck *et al.*, 2011).

A matriz de precaução é concluída e avaliada em duas etapas iterativas (Höck *et al.*, 2011):

- i) Uma avaliação rápida para demonstrar as lacunas do conhecimento e incertezas e levar a uma matriz de precaução preliminar;
- ii) Esclarecimentos rigorosos sobre os fundamentos dos resultados da primeira etapa e das respostas específicas para as lacunas de conhecimento que permitem uma conclusão da avaliação da matriz de precaução.

O método encontra-se como uma ferramenta *online*, permitindo realizar a avaliação de riscos não só a nível do trabalhador, mas também permite analisar os impactos que os NM poderão ter no ambiente e para o consumidor final.

#### 3.3.2.7. Stoffenmanager Nano

O Stoffenmanager Nano é uma ferramenta de avaliação de risco, através do uso de bandas para priorizar os riscos de saúde que ocorrem devido à exposição a NP para uma ampla gama de cenários profissionais, bem como uma ferramenta de apoio à implementação de medidas de controlo para reduzir os níveis de exposição. A fim de priorizar os riscos para a saúde, é realizada uma combinação entre a informação disponível sobre o perigo de uma substância com uma estimativa qualitativa da possibilidade de exposição por inalação. Os parâmetros de entrada para a avaliação das NP são selecionados com base na informação disponível sobre a substância (ex.: fichas de segurança e fichas de informação do produto) (Van Duuren-Stuurman *et al.*, 2012).

O método foi convertido numa ferramenta *online* que oferece uma abordagem prática para a priorização dos riscos em situações de exposição quando a avaliação quantitativa dos riscos não é possível (Van Duuren-Stuurman *et al.*, 2012).

Este método pode ser dividido em seis etapas (Van Duuren-Stuurman *et al.*, 2012):

- i) Geral (origem);
- ii) Características do produto (aparência, empoeiramento, quantidade de humidade, concentração, risco de inalação, preocupação existente da *Organisation for Economic Co-operation and Development*, dimensão, número de trabalhadores expostos, quantidades utilizadas de NM e período de trabalho com NM);
- iii) Manipulação/processo (duração, frequência e distância entre zona e de respiração e manipulação das NP utilizadas);
- iv) Área de trabalho (limpeza, inspeção e manutenção, o volume da sala de trabalho e ventilação);
- v) Medidas de controlo coletivas (isolamento/confinamento) e individuais (EPI); e
- vi) Avaliação de riscos (risco, tempo ponderado de exposição/risco e tarefa ponderada exposição/risco).

As bandas prioritárias obtidas por avaliação de riscos podem ser classificadas de 1 (prioridade elevada) a 3 (prioridade baixa) (Van Duuren-Stuurman *et al.*, 2012).

#### 3.3.2.8. Métodos quantitativos

Durante o processamento das AP foram ainda efetuadas análises quantitativas de avaliação de risco, nomeadamente medições das poeiras através do *dust trak monitor*, do contador de partículas por condensação e com um amostrador gravimétrico (com filtros de membrana de éster de celulose e de quartzo). Os equipamentos utilizados foram aqueles que se encontravam disponíveis/existentes para avaliação da exposição a partículas no Laboratório PROA (laboratório de prevenção de riscos ocupacionais e ambientais) e os que foram amavelmente cedidos para utilizar neste trabalho pelo CTCV (Centro Tecnológico da Cerâmica e do Vidro). Estes métodos quantitativos de avaliação de risco só foram aplicados relativamente ao processamento das AP uma vez que este já engloba o processamento das matrizes NC.

##### Medição com o Dust Track Monitor

Para medir as concentrações de partículas durante a produção das AP foi usado o *Dust-Trak TM Aerosol Monitor* (modelo 8520), que é um equipamento de referência para a amostragem e medição da qualidade do ar interior nos edifícios sob sistemas AVAC (aquecimento, ventilação e ar condicionado). O limite de concentração máxima estabelecida em Portugal é de 0,05 mg.m<sup>-3</sup> para partículas menores do que 10 µm (Portaria n.º 353-A/2013). Este equipamento (Figura 21) mede a concentração de partículas finas e grossas, em peso, e para este estudo, foi utilizado o bocal de 1 µm, para tentar detetar partículas com dimensões menores do que o RC.



**Figura 21 - Monitor de aerossóis Dust-trak TM modelo 8520**

Assinale-se, contudo, que *Dust-Trak TM Aerosol Monitor* só permite a medição de partículas de dimensões superiores a 100 nm, detetando provavelmente apenas os eventuais aglomerados que poderão ocorrer das partículas de dimensões inferiores.

As amostragens com este equipamento foram realizadas para todas as formulações de AP do plano experimental, com e sem silano. Para não intervir no sistema de produção, o equipamento foi colocado no meio do laboratório.

#### Medição com o contador de partículas por condensação

Tendo em consideração a limitação do *dust track monitor* na deteção de partículas inferiores a 100 nm, nas formulações de AP sem silano, foram ainda realizadas medições com um contador de partículas por condensação, TSI CPC 3007 (Figura 22).

Este equipamento permite a deteção de partículas dentro do intervalo de 10 nm a 1  $\mu\text{m}$ , tendo a capacidade de detetar uma concentração de 0 a 100.000 partículas. $\text{cm}^{-3}$ . O contador de partículas não foi colocado na zona de respiração do trabalhador, mas sim na área circundante relativa aos diferentes processos produtivos envolvidos (no meio do laboratório).



**Figura 22 - Contador de partículas por condensação modelo TSI CPC 3007**



### Medição com o amostrador gravimétrico

Ainda no âmbito dos métodos quantitativos de análise de exposição a poeiras, para medir as poeiras inaláveis (partículas menores que 10 µm) segundo a NIOSH 0600/NP 1796, foram ainda recolhidas amostras dos contaminantes do ar com bombas de amostragem (amostradores gravimétricos portáteis Gilian 5000 - 5LPM, como indicado na Figura 23) munidas com filtros de membrana de éster de celulose e de quartzo.

As bombas de amostragem foram colocadas no meio do laboratório apenas durante a última produção de AP com nanoalumina e RC.

O intuito foi o de analisar, através da alteração do peso dos filtros e de microscopia eletrónica de varrimento com microanálise de raios-X, as eventuais retenções nos filtros das adições utilizadas.



**Figura 23 - Amostrador gravimétrico portátil Gilian 5000 - 5LPM**

O volume de amostra foi calculado tendo em conta o tempo de amostragem e o caudal médio obtido pelas calibrações inicial e final de acordo com a Equação 3.6.

$$V = \frac{Q_i + Q_f}{2} \times t \quad (3.6)$$

em que  $V$  é o volume da amostra ( $m^3$ ),  $Q_i$  e  $Q_f$  são o caudal inicial e final ( $m^3 \cdot min^{-1}$ ) e  $t$  o tempo total de amostragem (min).

O volume da amostra foi posteriormente alvo de correção em função da variação da temperatura ao longo da amostragem, obtendo-se o volume corrigido da amostra como explicitado na Equação 3.7.

$$V_{corrigido} = \frac{V + (273 + 25)}{(273 + \left(\frac{T_i + T_f}{2}\right))} \quad (3.7)$$

em que  $T_i$  e  $T_f$  correspondem às temperaturas iniciais e finais (°C). A concentração de poeiras foi finalmente obtida através da massa (mg) e do volume da amostra corrigido (Equação 3.8).

$$C = \frac{(m_f - m_i)}{V_{\text{corrigido}} \times 0,001} \quad (3.8)$$

onde,  $C$  corresponde à concentração de partículas respiráveis ( $\text{mg.m}^{-3}$ ),  $m_f$  é a massa final da amostra (mg) e  $m_i$  é a massa de uma amostra em branco (mg). Este equipamento, de forma similar aos anteriores foi colocado no meio do laboratório para realizar as medições (Figura 24).

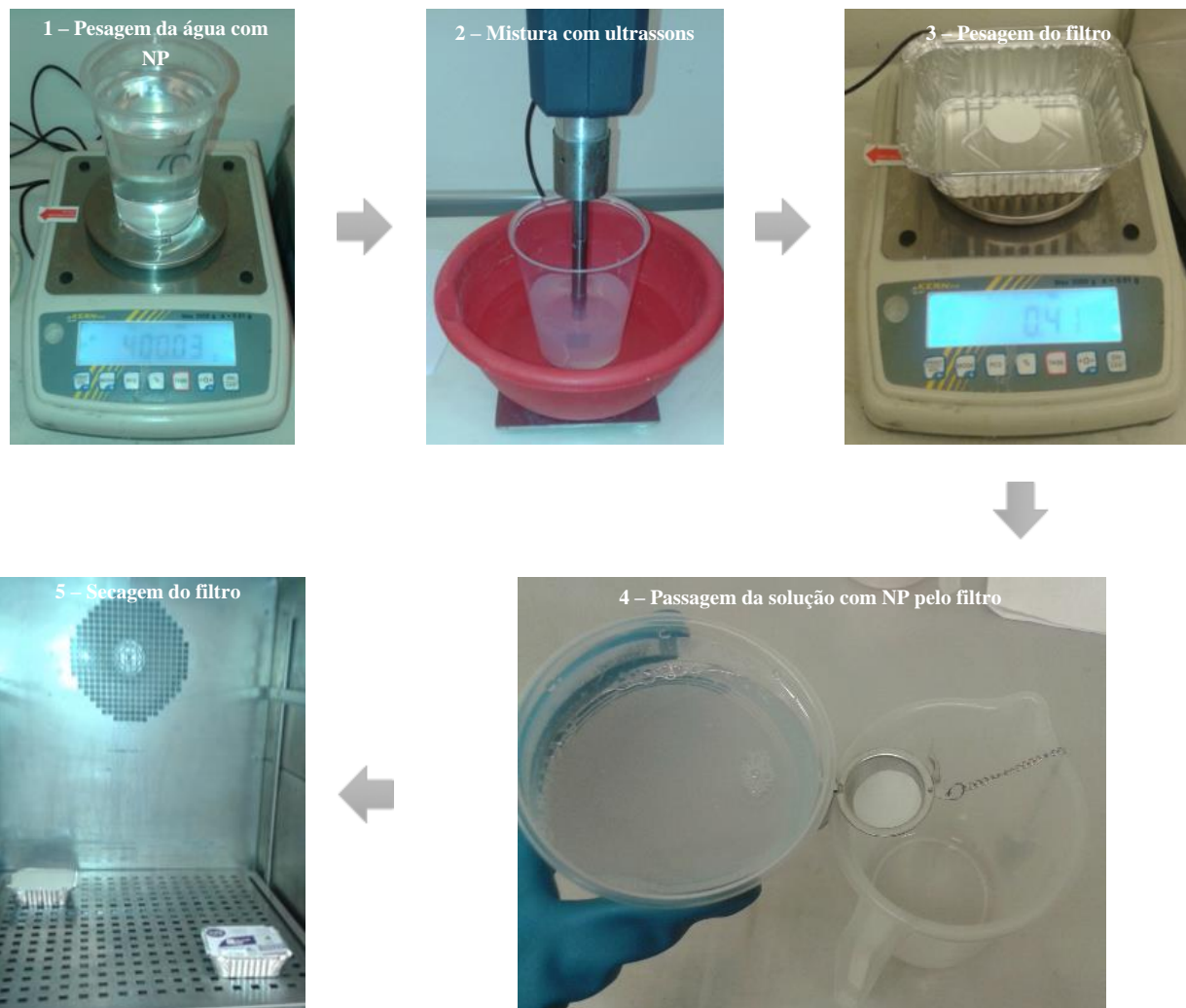


**Figura 24 - Localização dos pontos de amostragem utilizados durante o processamento das AP (1 - *dust track monitor*, 2 - contador de partículas por condensação e 3 - amostrador gravimétrico portátil)**

Para avaliar a capacidade de retenção dos filtros relativamente às NP e validar a amostragem realizada, foi utilizada uma metodologia similar à análise de sílica cristalina respirável NIOSH 7500 que prevê a re-deposição de poeiras no filtro de membrana de prata. Assim sendo, foram misturadas com ultrassons durante um tempo efetivo de 30 min, 2 mg de NP de alumina em 0,4 litros de água e, seguidamente, fez-se passar pelos filtros (de membrana de éster de celulose e de quartzo) a solução resultante.

Por fim, de forma a remover a água dos filtros e ser possível realizar os devidos tratamentos aos mesmos para efetuar a microscopia eletrônica de varrimento com microanálise de raios-X, os filtros foram secos por 3 h a 110°C.

O procedimento adotado pode ser visualizado na Figura 25. Com a análise morfológica será possível analisar se os filtros contaminados, de forma intencional, possuem capacidade de reter NP isoladas ou apenas aglomerados.



**Figura 25 - Preparação dos filtros para analisar a sua eficiência de retenção de NP**

### 3.4. Referências

Ahmad, K.Z.K., Ahmad, S.H., Tarawneh, M.A., Apte, P.R., 2012. Evaluation of Mechanical Properties of Epoxy/Nanoclay/Multi-Walled Carbon Nanotube Nanocomposites using *Taguchi* Method. *Procedia Chemistry* 4, 80-86.

Amoabediny, G.H., Naderi, A., Malakootikhah, J., Koohi, M.K., Mortazavi, S.A., Naderi, M., Rashedi, H., 2009. Guidelines for safe handling, use and disposal of nanoparticles. *Journal of Physics: Conference Series* 170, 012037.

Anderson, M.J., Whitcomb, P.J., 2000. Design of Experiments. Kirk – Othmer (Ed.), *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc..

ANSES, 2010. Development of a specific Control Banding Tool for Nanomaterials. French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety, France.

Antony, J., 2003. Design of experiments for engineers and scientists. Butterworth-Heinemann (Ed.), Pondicherry, India.

ASTM D2734-09, 2009. Standard Test Methods for Void Content of Reinforced Plastics. ASTM International, American Society of Testing Materials.

Castellano, P., Ferrante, R., Curini, R., Canepari, S., 2009. An overview of the characterization of occupational exposure to nanoaerosols in workplaces. Journal of Physics: Conference Series 170, 012009.

Cornelissen, R., Jongeneelen, F., Broekhuizen, P., Broekhuizen, F., 2011. Guidance working safely with nanomaterials and products, the guide for employers and employees, The Netherlands, Amsterdam.

Dolez, P., Vinches, L., Perron, G., Vu-Khanh, T., Plamondon, P., L'Espérance, G., Wilkinson, K., Cloutier, Y., Dion, C., Truchon, G., 2013. Development of a Method of Measuring Nanoparticle Penetration through Protective Glove Materials under Conditions Simulating Workplace Use. Chemical Substances and Biological Agents. IRSST - Institut de Recherche Robert-Sauvé en Santé et en Sécurité du Travail, Report R-785 (June 2013).

Dolez, P., Vinches, L., Wilkinson, K., Plamondon, P., Vu-Khanh, T., 2011. Development of a test method for protective gloves against nanoparticles in conditions simulating occupational use. Journal of Physics: Conference Series 304, 012066.

Dong, Y., Bhattacharyya, D., 2008. Effects of clay type, clay/compatibiliser content and matrix viscosity on the mechanical properties of polypropylene/organoclay nanocomposites. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing 39, 1177-1191.

EN 196-1, 1994. Methods of testing cement – determination of compressive strength. EN, European Standard.

Giacobbe, F., Monica, L., Geraci, D., 2009. Nanotechnologies: Risk assessment model. Journal of Physics: Conference Series 170, 012035.

Groso, A., Petri-Fink, A., Magrez, A., Riediker, M., Meyer, T., 2010. Management of nanomaterials safety in research environment. Particle and Fibre Toxicology 7, 40.

Haghighat, F., Bahloul, A., Lara, J., Mostofi, R., Mahdavi, A., 2012. Development of a Procedure to Measure the Effectiveness of N95 Respirator Filters against Nanoparticles. Chemical Substances and Biological Agents. IRSST - Institut de Recherche Robert-Sauvé en Santé et en Sécurité du Travail, Report R-754 (October 2012).

Haq, A.N., Marimuthu, P., Jeyapaul, R., 2008. Multi response optimization of machining parameters of drilling Al/SiC metal matrix composite using grey relational analysis in the *Taguchi* method. International Journal of Advanced Manufacturing Technology 37, 250-255.

Höck, J., Epprecht, T., Furrer, E., Hofmann, H., Höhner, K., Krug, H., Lorenz, C., Limbach, L., Gehr, P., Nowack, B., Riediker, M., Schirmer, K., Schmid, B., Som, C., Stark, W., Studer, C., Ulrich, A., von Götz, N., Weber, A., Wengert, S., Wick, P., 2011. Guidelines on the Precautionary Matrix for Synthetic Nanomaterials. Federal Office of Public Health and Federal Office for the Environment, Berne.

Ilzarbe, L., Álvarez, M.J., Viles, E., Tanco, M., 2008. Practical applications of design of experiments in the field of engineering: a bibliographical review. *Quality and Reliability Engineering International* 24, 417-428.

ISO 11925-2:2010. Reaction to fire tests - Ignitability of building products subjected to direct impingement of flame - Part 2: Single-flame source test. ISO Standard, International Organization for Standardization.

ISO 14125: 1998. Fibre-reinforced plastic composites - Determination of flexural properties. ISO Standard, International Organization for Standardization.

ISO 179: 1982. Plastics - Determination of Charpy impact properties - Part 1: Non-instrumented impact test. ISO Standard, International Organization for Standardization.

ISO 5660-1:2002. Reaction-to-fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate - Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method). ISO Standard, International Organization for Standardization.

ISO 868: 2003. Plastics and ebonite - Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness). ISO Standard, International Organization for Standardization.

Kaluza, S., Balderhaar, J., Orthen, B., Honnert, B., Jankowska, E., Pietrowski, P., Rosell, M., Tanarro, C., Tejedor, J., Zugasti, A., 2009. Workplace exposure to nanoparticles. In: Kosk-Bienko, J. (Ed.), Brussels, Belgium: European Agency for Safety and Health at Work (EU-OSHA). European Agency for Safety and Health at Work, p. 89.

Kamyabi-Gol, A., Zebarjad, S.M., Sajjadi, S.A., 2009. Fabrication of NiO/SiO<sub>2</sub> nanocomposites using sol-gel method and optimization of gelation time using *Taguchi* robust design method. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 336, 69-74.

Khan, F., Rathnayaka, S., Ahmed, S., 2015. Methods and models in process safety and risk management: Past, present and future. *Process Safety and Environmental Protection* 98, 116-147.

Kishore, R.A., Tiwari, R., Dvivedi, A., Singh, I., 2009. *Taguchi* analysis of the residual tensile strength after drilling in glass fiber reinforced epoxy composites. *Materials & Design* 30, 2186-2190.

Li, H., Zhang, M.-h., Ou, J.-p., 2006. Abrasion resistance of concrete containing nano-particles for pavement. *Wear* 260, 1262-1266.

Meira Castro, A.C., Carvalho, J.P., Ribeiro, M.C.S., Meixedo, J.P., Silva, F.J.G., Fiúza, A., Dinis, M.L., 2014. An integrated recycling approach for GFRP pultrusion wastes: recycling and reuse assessment into new composite materials using Fuzzy Boolean Nets. *Journal of Cleaner Production* 66, 420-430.

Mouritz, A.P., Gibson, A.G., 2006. Fire Properties of Polymer Composite Materials. Gladwell, G.M.L. (Ed.), Springer, The Netherlands.

NIOSH 0600, 1998. Particulates not Otherwise Regulated, Respirable. NIOSH, The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH).

NIOSH 7500, 2003. Manual of Analytical Methods - Silica, Crystalline, by XRD (Filter Redeposition). NIOSH, The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH).

NIOSH, 2009. Approaches to Safe Nanotechnology: Managing the Health and Safety Concerns Associated with Engineered Materials. National Institute for Occupational Safety and Health, DHHS (NIOSH) Publication Number 2010-112c. <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2009-125/pdfs/2009-125.pdf>

NP 1796, 2007 – Segurança e Saúde no Trabalho. Valores Limites de Exposição Profissional a Agentes Químicos. Norma Portuguesa.

Portaria n.º 353-A/2013. D.R. 1.ª série. 235 (2013 13-12-04) 6644.

Preghenella, M., Pegoretti, A., Migliaresi, C., 2005. Thermo-mechanical characterization of fumed silica-epoxy nanocomposites. *Polymer* 46, 12065-12072.

Ribeiro, M.C.S., 2006. New polymer mortar formulations: development, characterization and application forms. PhD thesis - Mechanical Engineering. Faculty of Engineering of the University of Porto (FEUP), Porto.

Ribeiro, M.C.S., Ferreira, A.J.M., Marques, A.T., 2003a. Assessment of thermal degradation on polymer mortars. *Journal of Polymer Engineering* 23, 299-313.

Ribeiro, M.C.S., Reis, J.M.L., Ferreira, A.J.M., Marques, A.T., 2003b. Thermal expansion of epoxy and polyester polymer mortars—plain mortars and fibre-reinforced mortars. *Polymer Testing* 22, 849-857.

Ribeiro, M.C.S., Ferreira, A.J.M., Marques, A.T., 2009. Effect of natural and artificial weathering on the long-term flexural performance of polymer mortars. *Mechanics of Composite Materials* 45, 515-526.

Ribeiro, M.C.S., Fiúza, A., Castro, A.C.M., Silva, F.G., Dinis, M.L., Meixedo, J.P., Alvim, M.R., 2013. Mix design process of polyester polymer mortars modified with recycled GFRP waste materials. *Composite Structures* 105, 300-310.

Ribeiro, M.C.S., Meira-Castro, A.C., Silva, F.G., Santos, J., Meixedo, J.P., Fiúza, A., Dinis, M.L., Alvim, M.R., 2015. Re-use assessment of thermoset composite wastes as aggregate and filler replacement for concrete-polymer composite materials: A case study regarding GFRP pultrusion wastes. *Resources, Conservation and Recycling* 104, 417-426.

Roy, R.K., 2001. Design of Experiments Using the *Taguchi* Approach: 16 Steps to Product and Process Improvement. John Wiley & Sons, New York.

RILEM-CPT PCM-8, 1995. Method of test for flexural strength and deflection of polymer-modified mortar. TC113 –Technical Committee 113, International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures.

- Silva, F., Sousa, S., Arezes, P., Swuste, P., Ribeiro, M., Baptista, J., 2015. Qualitative risk assessment during polymer mortar test specimens preparation-methods comparison. *Journal of Physics: Conference Series*, 617, 012037.
- Sousa, S.P.B., 2012. Análise da segurança de nanocompósitos poliméricos ao fogo. Master thesis - Occupational Safety and Hygiene Engineering. Faculty of Engineering of the University of Porto (FEUP), Porto.
- UL-94, 2001. Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances. Underwriters Laboratories Inc. (UL).
- UNE-EN 1015-11:2000. Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 11: Determinación de la resistencia a flexión y a compresión del mortero endurecido. AENOR Asociación Española de Normalización y Certificación.
- Van Duuren-Stuurman, B., Vink, S.R., Verbist, K.J.M., Heussen, H.G.A., Brouwer, D.H., Kroese, D.E.D., Van Niftrik, M.F.J., Tielemans, E., Fransman, W., 2012. Stoffenmanager Nano Version 1.0: A Web-Based Tool for Risk Prioritization of Airborne Manufactured Nano Objects. *Annals of Occupational Hygiene* 56, 525-541.
- Zalk, D.P., S 2009. Control Banding and Nanotechnology Synergist. *The Synergist* 21, 26-29.
- Zheng, Y., Chonung, K., Wang, G., Wei, P., Jiang, P., 2009. Epoxy/nano-silica composites: Curing kinetics, glass transition temperatures, dielectric, and thermal-mechanical performances. *Journal of Applied Polymer Science* 111, 917-927.
- Zou, H., Wu, S., Shen, J., 2008. Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications. *Chemical Reviews* 108, 3893-3957.





## CAPÍTULO 4: NANOCOMPÓSITOS

O presente capítulo reporta-se aos resultados obtidos com os planos experimentais levados a cabo relativos aos nanocompósitos poliméricos. No âmbito destes planos experimentais, descritos no capítulo anterior, foram realizados ensaios de pequena chama (ISO 11925-2), flamabilidade (UL 94) e cone calorímetro (ISO 5660), flexão (ISO 14125), dureza *Shore D* (ISO 868) e resistência ao impacto Charpy (ISO 179). Estes ensaios de caracterização mecânica-física e ao fogo foram complementados com análises de microscopia eletrónica de varrimento e espectroscopia de raios X por dispersão em energia. Ao longo dos planos experimentais verificou-se que o aumento do tempo de mistura por ultrassons, fator relevante para a dispersão, conduzia à degradação da resina devido às elevadas temperaturas atingidas durante o processo de mistura por ultrassons. Para evitar esta degradação colocou-se a mistura num recipiente envolvido com gelo e usou-se uma mistura por ultrassons em modo pulsante (0,5s on/0,5s off). Conclui-se que a adição das diferentes cargas conduz a uma redução generalizada das propriedades mecânicas em flexão com a exceção do módulo de elasticidade. Contudo, as mesmas adições conseguem melhorar um ou mais dos vários parâmetros de avaliação do comportamento ao fogo. Entre as nanopartículas analisadas, as partículas de nanoalumina demonstraram ser as mais promissoras relativamente ao comportamento ao fogo, revelando sinergias com o retardante de chama utilizado à base de fosfinatos, obtendo-se para estas formulações uma classificação de reação ao fogo, no mínimo, igual ou superior a D (Euroclasses) ou V1 (UL-94).

### 4.1. Introdução

O presente capítulo reporta-se à 2ª fase do trabalho de investigação (planos experimentais levados a cabo e os resultados obtidos relativos aos NC), constituída pelas tarefas: testes exploratórios, otimização dos processos de incorporação e definição do plano experimental de acordo com metodologias de *Taguchi*; produção de provetes das formulações estabelecidas e realização de ensaios experimentais; e análise dos resultados (ANOVA) e processo de seleção das formulações de NC. Para cada uma das formulações que foram sendo pré-definidas ao longo dos vários planos experimentais, foram elaboradas baterias de provetes de geometria *standard* e/ou laminados (para posterior maquinaria em função das dimensões dos provetes exigidos para cada um dos ensaios). A reação ao fogo e o comportamento mecânico/físico das formulações foram avaliados por intermédio, respetivamente, de ensaios de flamabilidade, de pequena chama, e de cone calorimétrico, e de ensaios de flexão, impacto e dureza. Os resultados obtidos foram alvo de tratamento estatístico, nomeadamente análises de variância ANOVA, por forma a avaliar o efeito de cada um dos fatores materiais na variação global das respostas dos NC.

### 4.2. 1º Plano experimental

#### 4.2.1. Ensaios de caracterização do comportamento ao fogo

Para realizar a caracterização das propriedades ao fogo das primeiras formulações de NC foram realizados ensaios de pequena chama segundo a ISO 11925 (2010).

Com os ensaios realizados foi possível determinar os valores para os seguintes parâmetros: tempo de ignição, extensão de material destruído, velocidade de propagação das chamas e tempo de extinção. Na Tabela 30 são apresentados os valores dos parâmetros obtidos (valores médios e desvios-padrão).

Durante os ensaios vários espécimes não se autoextinguiram; nestes casos, os tempos de extinção foram considerados iguais a 60 segundos, o que corresponde ao tempo máximo do ensaio pré-definido pela norma após a remoção da chama.

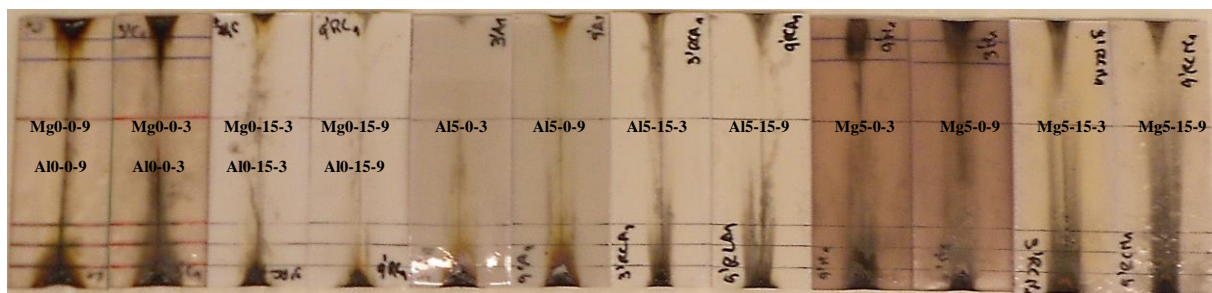
Para todos os ensaios realizados, foi ainda observado que a propagação da chama não alcançou a marca normalizada (150 mm acima do ponto de aplicação da chama) nem a terceira marca suplementar (56 mm), e em algumas ocasiões também a segunda marca (38 mm) não foi alcançada.

**Tabela 30 - Resultados do ensaio de pequena chama: 1º plano experimental de NC**

Formulação	Denominação	Tempo de ignição (s)	Comprimento destruído (mm)	Propagação das chamas (mm/s)		Extinção (s)
				1ª Marca	2ª Marca	
<b>F1-F9</b>	Mg0-0-3/ Al0-0-3	1,00 ± 0,00	16,00 ± 11,31	3,96 ± 1,12	2,34 ± 1,16	60,00 ± 0,00
<b>F2-F10</b>	Mg0-0-9/ Al0-0-9	1,00 ± 0,00	25,00 ± 1,41	3,26 ± 0,77	2,19 ± 0,27	60,00 ± 0,00
<b>F3-F11</b>	Mg0-15-3/ Al0-15-3	1,00 ± 0,00	4,50 ± 4,95	1,85 ± 0,37	1,46 *	4,50 ± 2,12
<b>F4-F12</b>	Mg0-15-9/ Al0-15-9	1,00 ± 0,00	6,50 ± 2,12	3,17 ± 0,00	1,65 *	7,00 ± 0,00
<b>F5</b>	Mg5-0-3	1,00 ± 0,00	18,50 ± 0,71	1,82 ± 0,78	0,99 ± 0,45	60,00 ± 0,00
<b>F6</b>	Mg5-0-9	1,50 ± 0,71	15,50 ± 0,71	2,69 ± 1,57	1,73 *	60,00 ± 0,00
<b>F7</b>	Mg5-15-3	1,50 ± 0,71	9,50 ± 12,02	1,79 ± 1,31	1,27 *	14,00 ± 8,49
<b>F8</b>	Mg5-15-9	1,00 ± 0,00	10,50 ± 12,02	2,31 ± 0,58	1,46 *	42,50 ± 24,75
<b>F13</b>	Al5-0-3	1,00 ± 0,00	18,00 ± 1,41	3,33 ± 2,02	1,89 ± 0,68	60,00 ± 0,00
<b>F14</b>	Al5-0-9	1,00 ± 0,00	20,50 ± 2,12	2,94 ± 0,32	1,41 ± 0,83	60,00 ± 0,00
<b>F15</b>	Al5-15-3	1,00 ± 0,00	10,00 ± 8,49	1,54 ± 0,26	1,65 *	4,00 ± 0,00
<b>F16</b>	Al5-15-9	1,00 ± 0,00	7,00 ± 2,83	3,62 ± 3,84	1,81 *	2,50 ± 0,71

**Nota:** \*Apenas uma amostra ensaiada atingiu a 2ª Marca

Através da Figura 26 pode observar-se a destruição do material que ocorreu durante os ensaios de pequena chama no 1º plano experimental de NC.



**Figura 26 - Aparência das amostras após o ensaio de pequena chama: 1º plano experimental de NC**

Segundo a ISO 11925 (2010) e com base nos resultados obtidos no ensaio de pequena chama (nenhuma amostra ensaiada atingiu a marca normalizada), todas as formulações podem possuir uma classificação de reação ao fogo, no âmbito das Euroclasses, igual ou superior a D (até B).

A ANOVA realiza a análise global da variância de um conjunto de amostras, identificando as suas origens e avaliando a contribuição de cada variável ou fator para a sua dispersão global. Os parâmetros alvo de análise de variância foram limitados ao tempo de ignição, comprimento de material destruído, velocidade de propagação das chamas (1ª Marca) e tempo de extinção. Os resultados encontram-se discriminados em termos de Graus de Liberdade (GL), Somatório dos Quadrados (SQ), Desvio Médio Quadrático (DMQ), valor do rácio do F-teste (FT), e percentagem de contribuição para a variação global (P).

Os resultados da ANOVA para os parâmetros referidos são apresentados na Tabela 31. Para um nível de significância de 5%, o valor crítico de F-teste para todos os 4 fatores em estudo, é de 4,21 para os ensaios de pequena chama.

**Tabela 31 - Resultados da ANOVA para o ensaio de pequena chama: 1º plano experimental de NC**

Fatores							Fatores						
		GL	SQ	DMQ	FT	P (%)			GL	SQ	DMQ	FT	P (%)
Tempo de ignição (s)	A: NP	1	0,03	0,03	0,47	*	Comprimento destruído (mm)	A: NP	1	0,07	0,07	0,00	*
	B: %NP	1	0,03	0,03	0,47	*		B: %NP	1	0,95	0,95	0,01	*
	C: %RC	1	0,00	0,00	0,00	*		C: %RC	1	285,01	285,01	4,22	10,24
	D: TS	1	0,00	0,00	0,00	*		D: TS	1	11,88	11,88	0,18	*
	Erro	27	1,81	0,07	-	-		Erro	27	1825,31	67,60	-	-
	Total	31	1,88	-	-	-		Total	31	2123,22	-	-	-
Propagação das chamas (mm/s)	A: NP	1	0,25	0,25	0,15	*	Extinção (s)	A: NP	1	78,13	78,13	0,12	*
	B: %NP	1	0,61	0,61	0,36	*		B: %NP	1	50,00	50,00	0,08	*
	C: %RC	1	1,10	1,10	0,65	*		C: %RC	1	4851,13	4851,13	7,46	18,61
	D: TS	1	0,58	0,58	0,35	*		D: TS	1	32,00	32,00	0,05	*
	Erro	27	45,43	1,68	-	-		Erro	27	17564,25	650,53	-	-
	Total	31	47,97	-	-	-		Total	31	22575,50	-	-	-

**Nota:** \*A hipótese nula não foi rejeitada para um nível de significância de 5% ( $F_T < F_{Crítico}$ )

A influência dos fatores na variância global pode ser determinada e quantificada em função dos valores numéricos dos efeitos, também designados por “efeitos principais”. Estes valores numéricos medem o grau de influência do fator na resposta global.

O cálculo dos efeitos principais é realizado através da análise das médias marginais. No cálculo das médias marginais intervêm todos os valores das respostas em que o fator em causa entra com um dado nível, independentemente dos níveis adotados pelos outros fatores. Para dois níveis de variação, o valor numérico do efeito é obtido pela simples diferença entre as médias marginais desse fator para cada um dos níveis.

Os gráficos de resposta constituem a representação gráfica dos efeitos principais e permitem avaliar a importância relativa de cada um dos fatores de uma forma muito mais perceptível do que os valores numéricos dos efeitos. Para os efeitos principais, a interpretação dos gráficos de resposta é linear. Cada ponto em cada gráfico representa a resposta média para um determinado nível do fator. O valor numérico do efeito é a diferença entre os dois pontos: quanto maior a diferença, maior a influência do fator. Os gráficos de resposta relativos aos efeitos principais de cada fator sobre as propriedades ao fogo analisadas encontram-se na Figura 27.

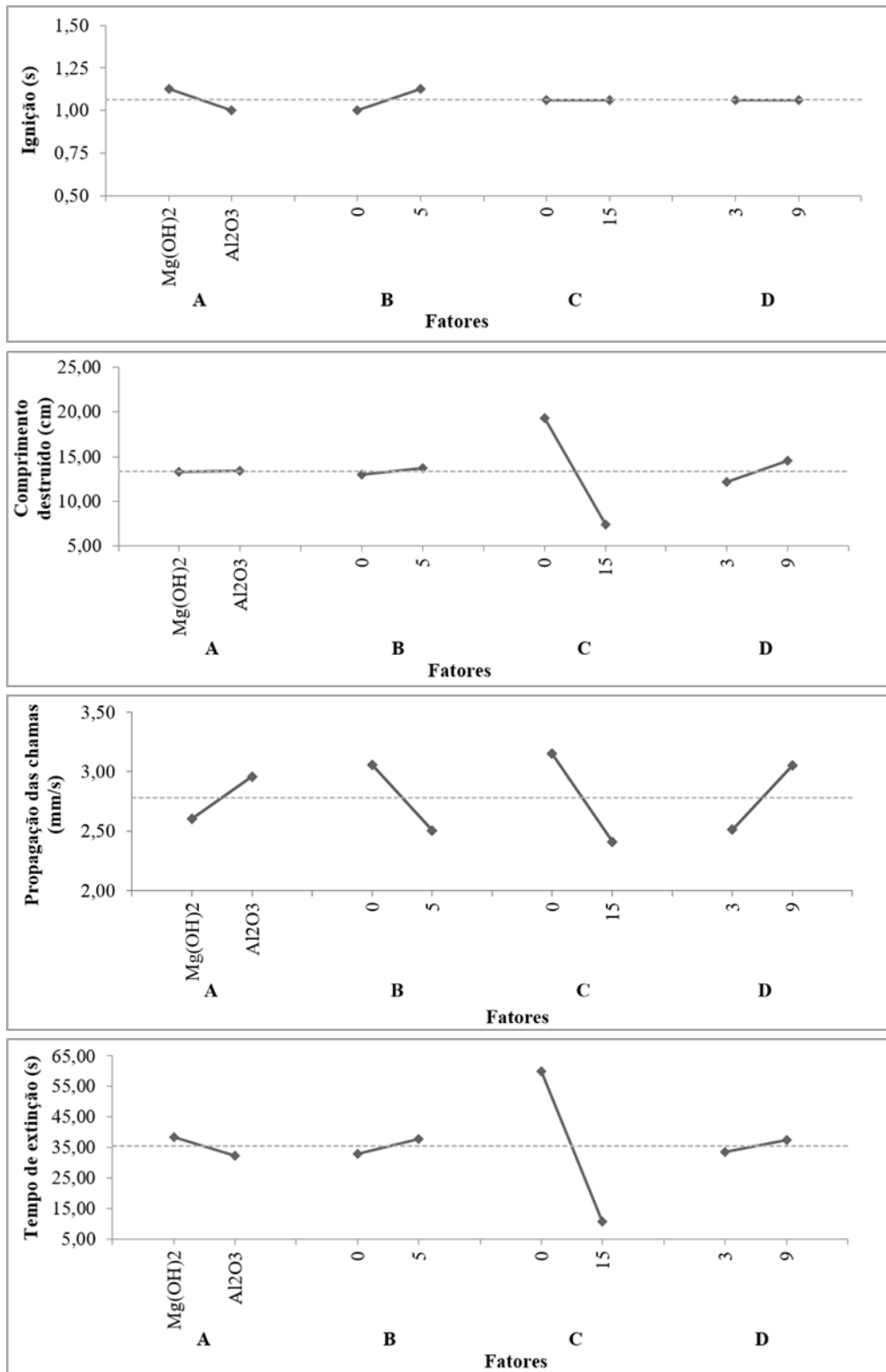


Figura 27 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta do ensaio de pequena chama: 1º plano experimental de NC

O método *Taguchi* permite obter a previsão do valor da resposta da formulação ótima. Os valores estimados para os parâmetros de resposta, analisados no ensaio de pequena chama para o 1º plano experimental de NC, encontram-se descritos na Tabela 32.

**Tabela 32 - Formulações ótimas em função dos parâmetros de resposta do ensaio de pequena chama: 1º plano experimental de NC**

Grandeza	Formulação Ótima	Valor estimado	Valor obtido
Tempo de ignição (s)	F5: Mg5-0-3	1,19	1,00
	F6: Mg5-0-9		1,50
	F7: Mg5-15-3		1,50
	F8: Mg5-15-9		1,00
Comprimento destruído (mm)	F3: Mg0-15-3	5,72	4,50
Velocidade de propagação das chamas (mm/s)	F7: Mg5-15-3	1,69	1,79
Tempo de extinção (s)	F16: Al5-15-9	3,13	2,50

**Nota:** Para um nível de significância de 5%, os fatores com percentagem de contribuição para a variação global inferiores a 10% foram considerados sem grande influência significativa, não tendo intervindo nos cálculos realizados nesta fase

#### 4.2.2. Ensaio de caracterização mecânica/física

Para realizar a caracterização das propriedades mecânicas/físicas das diferentes formulações foram realizados ensaios de flexão (ISO 14125: 1998), dureza *Shore D* (ISO 868: 2003) e resistência ao impacto *Charpy* (ISO 179: 1982). No ensaio de flexão em três pontos, foi utilizada uma velocidade de carga de 1.85 mm.min<sup>-1</sup> e um vão de 70 mm. Refira-se que nesta fase os provetes utilizados para os ensaios mecânicos resultaram da maquinação dos provetes utilizados nos ensaios de pequena chama após terem sido testados. Os provetes de flexão foram cortados da parte central dos provetes de pequena chama, não afetada no decurso do ensaio. Na Tabela 33 apresentam-se os valores médios e respetivos desvios padrão, obtidos nos diferentes ensaios mecânicos e físicos.

**Tabela 33 - Resultados dos ensaios mecânicos/físicos: 1º plano experimental de NC**

Formulação/ Designação	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência ao impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	Dureza <i>Shore D</i>
<b>F1/F9: Mg0-0-3/Al0-0-3</b>	79,30 ± 8,93	3,09 ± 0,10	3,15 ± 0,73	86,80 ± 0,84
<b>F2/F10: Mg0-0-9/Al0-0-9</b>	85,27 ± 7,50	3,31 ± 0,25	5,91 ± 2,77	82,20 ± 1,48
<b>F3/F11: Mg0-15-3/Al0-15-3</b>	51,99 ± 3,38	2,95 ± 0,19	2,01 ± 0,25	85,20 ± 0,84
<b>F4/F12: Mg0-15-9/Al0-15-9</b>	51,78 ± 6,04	2,85 ± 0,22	2,03 ± 0,29	84,40 ± 1,67
<b>F5: Mg5-0-3</b>	33,76 ± 3,11	3,17 ± 0,19	3,74 ± 0,72	85,20 ± 2,95
<b>F6: Mg5-0-9</b>	44,27 ± 6,42	3,09 ± 0,23	2,83 ± 0,55	83,20 ± 3,03
<b>F7: Mg5-15-3</b>	47,02 ± 4,12	3,50 ± 0,22	1,32 ± 0,68	85,20 ± 2,39
<b>F8: Mg5-15-9</b>	50,98 ± 2,47	3,66 ± 0,09	1,79 ± 0,27	80,20 ± 1,10
<b>F13: Al5-0-3</b>	49,40 ± 14,77	3,10 ± 0,09	3,35 ± 1,17	83,40 ± 3,91
<b>F14: Al5-0-9</b>	45,45 ± 14,33	3,23 ± 0,13	2,87 ± 0,87	86,40 ± 1,14
<b>F15: Al5-15-3</b>	50,34 ± 6,92	3,27 ± 0,12	1,50 ± 0,48	82,00 ± 2,12
<b>F16: Al5-15-9</b>	53,67 ± 10,16	3,44 ± 0,29	1,86 ± 0,44	85,60 ± 0,55

Na Figura 28 exibem-se os gráficos de tensão/deformação médios obtidos no ensaio de flexão.

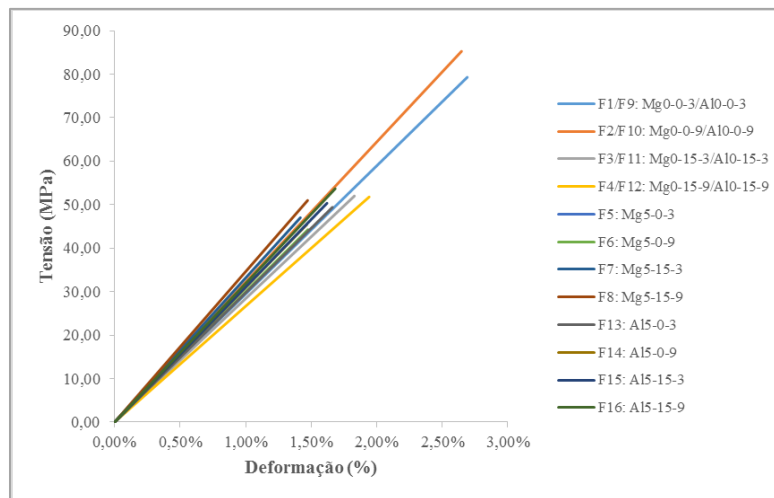


Figura 28 - Gráficos tensão/deformação médios obtidos nos ensaios de flexão: 1º plano experimental de NC

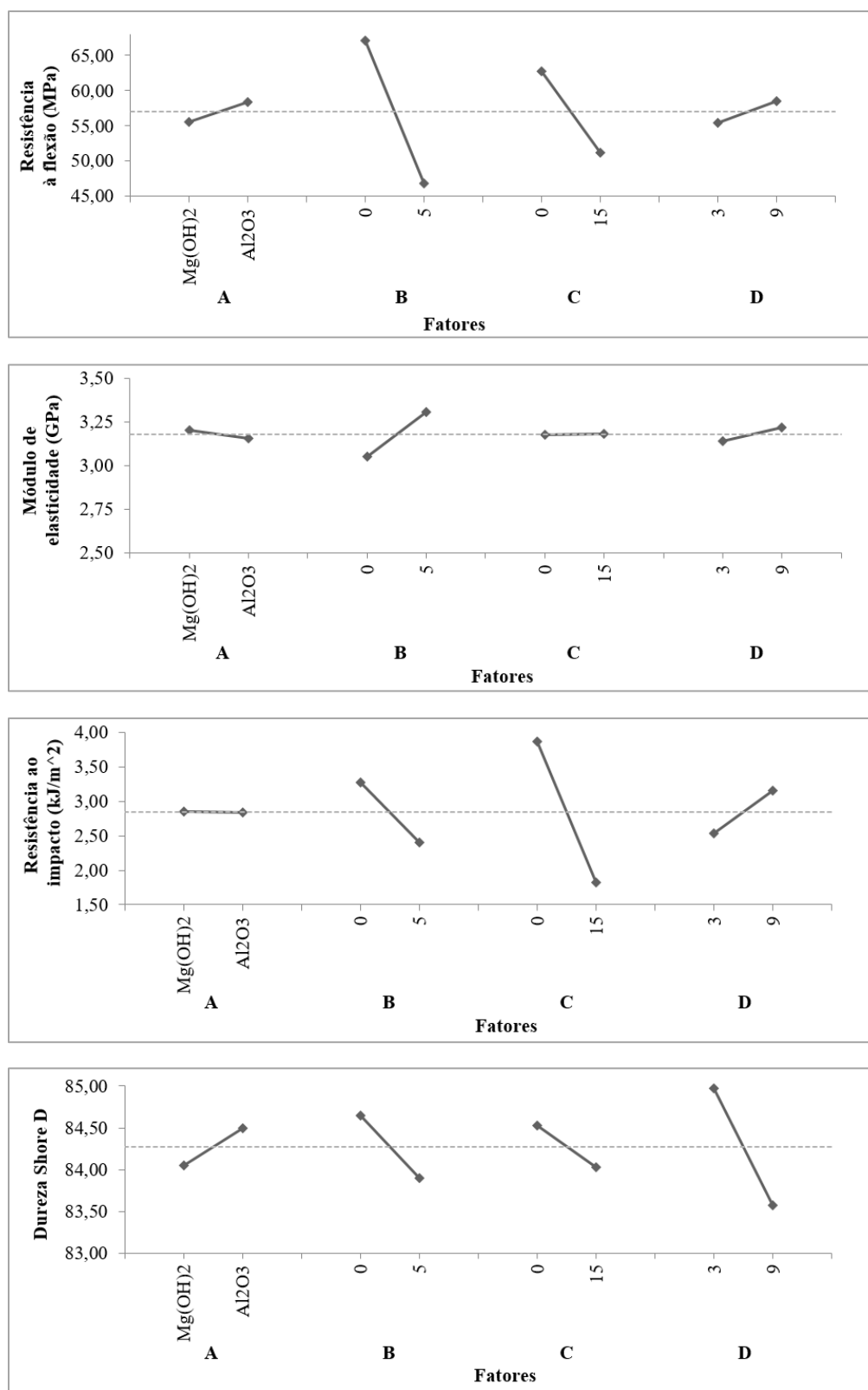
Os parâmetros alvo da ANOVA foram limitados à resistência à flexão, módulo de elasticidade, resistência ao impacto e dureza *Shore*. Os resultados da ANOVA para os parâmetros referidos são apresentados na Tabela 34. Para um nível de significância de 5%, o valor crítico de F-teste para todos os 4 fatores em estudo, é de 3,97 para os ensaios mecânicos/físicos.

Tabela 34 - Resultados da ANOVA para os ensaios mecânicos/físicos: 1º plano experimental de NC

Fatores	GL	SQ	DMQ	F <sub>T</sub>	P (%)	Fatores	GL	SQ	DMQ	F <sub>T</sub>	P (%)		
Resistência à flexão (MPa)	A: NP	1	40,73	40,73	0,15	*	Módulo de elasticidade (GPa)	A: NP	1	0,01	0,01	0,15	*
	B: %NP	1	2045,05	2045,05	7,60	7,73		B: %NP	1	0,33	0,33	4,14	3,95
	C: %RC	1	667,81	667,81	2,48	*		C: %RC	1	0,00	0,00	0,00	*
	D: TS	1	50,26	50,26	0,19	*		D: TS	1	0,03	0,03	0,37	*
	Erro	75	20170,46	268,94	-	-		Erro	75	5,98	0,08	-	-
	Total	79	22974,32	-	-	-		Total	79	6,35	-	-	-
Resistência ao impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	A: NP	1	0,00	0,00	0,00	*	Dureza Shore D	A: NP	1	1,01	1,01	0,15	*
	B: %NP	1	3,77	3,77	1,41	*		B: %NP	1	2,81	2,81	0,43	*
	C: %RC	1	20,95	20,95	7,83	8,04		C: %RC	1	1,25	1,25	0,19	*
	D: TS	1	1,94	1,94	0,73	*		D: TS	1	9,80	9,80	1,48	*
	Erro	75	200,78	2,68	-	-		Erro	75	495,1	6,60	-	-
	Total	79	227,45	-	-	-		Total	79	510	-	-	-

**Nota:** \*A hipótese nula não foi rejeitada para um nível de significância de 5% ( $F_T < F_{\text{Crítico}}$ )

Os gráficos de resposta relativos aos efeitos principais de cada fator relativas às propriedades mecânicas-físicas analisadas encontram-se na Figura 29.



**Figura 29 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta dos ensaios mecânicos/físicos: 1º plano experimental de NC**

O método *Taguchi* permite obter a previsão do valor da resposta da formulação ótima. Os valores estimados para os parâmetros de resposta analisados nos ensaios de caracterização mecânica e física para o 1º plano experimental de NC, encontram-se discriminados na Tabela 35.

**Tabela 35 - Formulações ótimas em função dos parâmetros de resposta dos ensaios mecânicos/físicos: 1º plano experimental de NC**

Grandeza	Formulação Ótima	Valor estimado	Valor obtido
Resistência à flexão (MPa)	F10: Al0-0-9	75,88	85,27
Módulo de elasticidade (GPa)	F8: Mg5-15-9	3,37	3,66
Resistência ao impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	F10: Al0-0-9	4,62	5,91
Dureza Shore D	F1: Mg-0-0-3	85,83	86,8

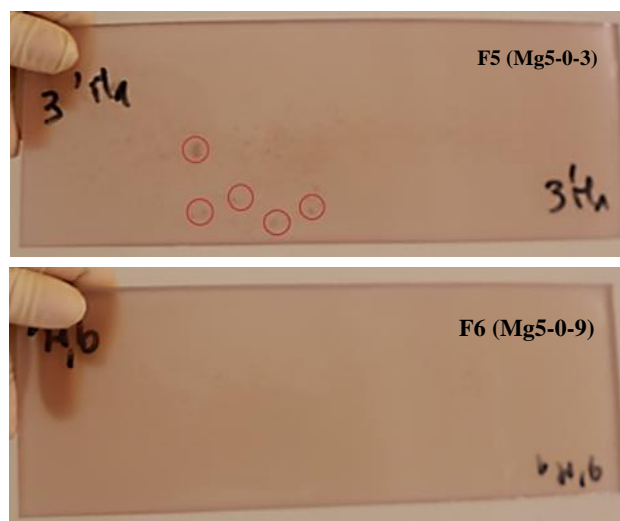
**Nota:** Para um nível de significância de 5%, os fatores com percentagem de contribuição para a variação global inferiores a 10% foram considerados sem grande influência significativa, não tendo intervindo nos cálculos realizados nesta fase

#### 4.2.3. Análise morfológica

A nível morfológico, apenas foram analisadas as amostras das formulações mais pertinentes deste plano experimental através de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) e microanálise de Raios-X (EDS), permitindo a simultaneamente realização de observações morfológicas e análises químicas na mesma amostra.

As NP de hidróxido de magnésio foram as partículas com menor dimensão utilizadas ao longo desta investigação e que, aparentemente a “olho nu”, obtiveram uma melhor dispersão na matriz.

Como se pode constatar na Figura 30, não é visível qualquer aglomerado na amostra da formulação F6 e somente pequenos aglomerados ( $\leq 20 \mu\text{m}$ ) na amostra da formulação F5, apresentando ambas uma transparência e coloração semelhantes às amostras de controlo.

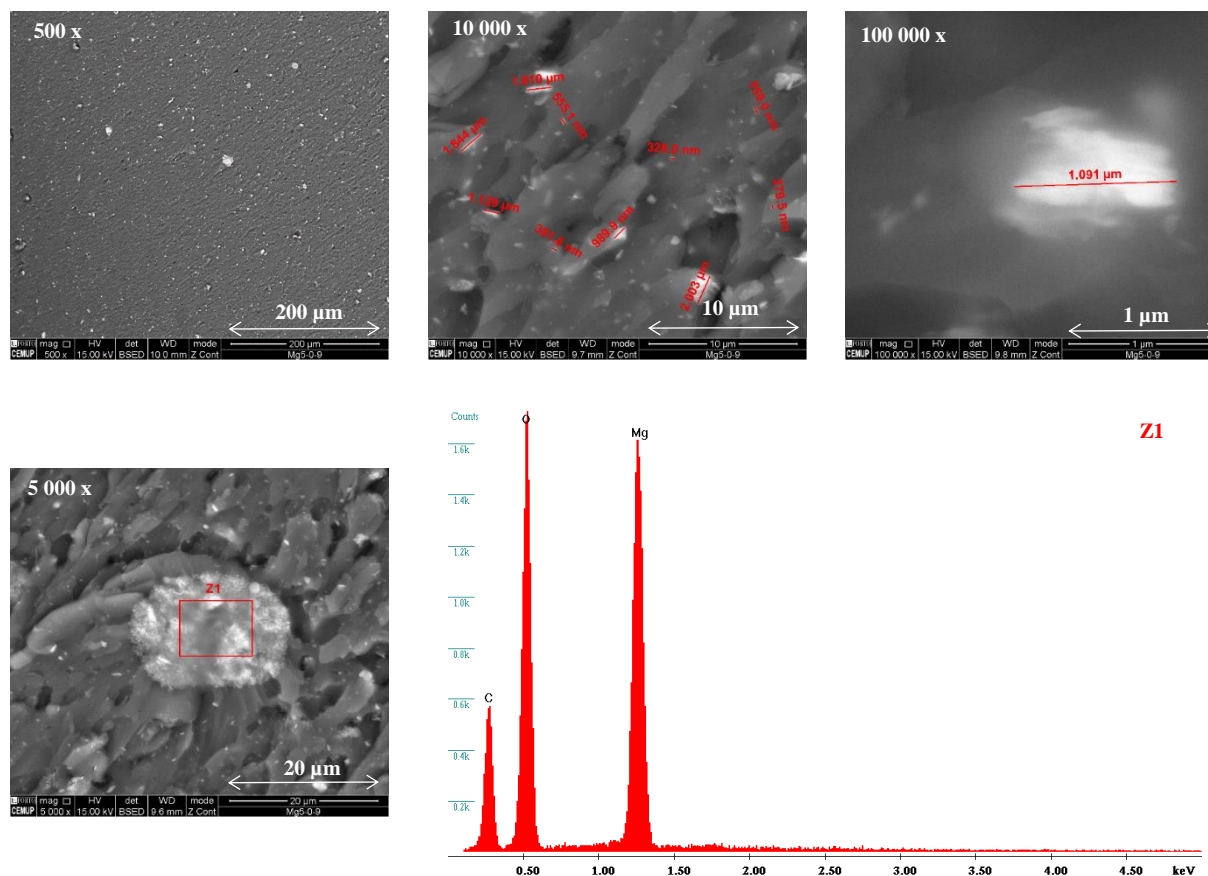


**Figura 30 - Aparência das amostras das formulações F5 (Mg5-0-3) e F6 (Mg5-0-9): 1º plano experimental de NC**



Através das análises de SEM e EDS efetuadas sobre uma amostra da formulação F6 (Mg5-0-9), verificou-se que existem aglomerados na amostra, mesmo não sendo possível observá-los a ‘olho nu’ como se apurou com a formulação F5 (Mg5-0-3); no entanto, estes encontram-se dispersos e salvo pontuais exceções possuem em geral pequenas dimensões ( $<2,0\ \mu\text{m}$ ) (Figura 31).

Através da EDS confirmou-se que os pequenos aglomerados são constituídos pelas NP de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

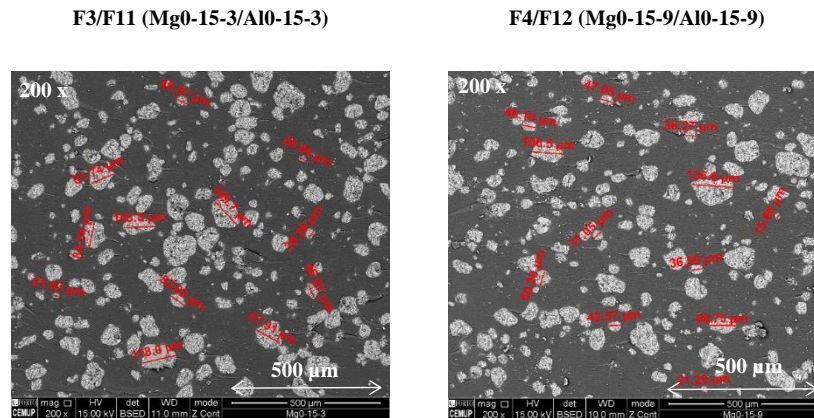


**Figura 31 - SEM e EDS numa amostra da formulação F6 (Mg5-0-9): 1º plano experimental de NC**

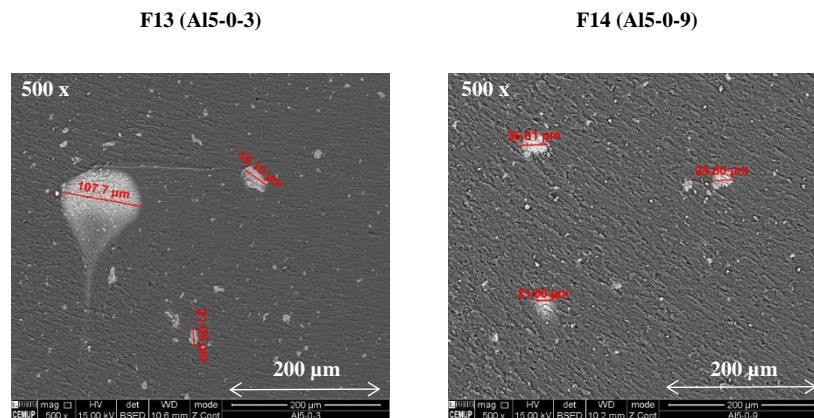
Para analisar a influência do tempo de mistura com ultrassons nas formulações com RC, analisou-se através da SEM o nível de dispersão das partículas e a dimensão dos eventuais aglomerados nas formulações F3/F11 e F4/F12 (Figura 32).

Verifica-se que não existem diferenças significativas entre a formulação misturada por 3 (F3/F11: Mg0-15-3/Al0-15-3) e a por 9 (F4/F12: Mg0-15-9/Al0-15-9) minutos visto que ambas possuem níveis de dispersão semelhantes e aglomerados com dimensões similares ( $<140\ \mu\text{m}$  e  $>20\ \mu\text{m}$ ).

Ao analisar as formulações produzidas apenas com nanoalumina (F13:Al5-0-3 e F14: Al5-0-9), verifica-se a existência de aglomerados (Figura 33), no entanto, constata-se que os existentes na formulação que foi misturada com ultrassons por mais tempo possuem menores dimensões (F13 <110  $\mu\text{m}$  e F14 < 40  $\mu\text{m}$ ).



**Figura 32 - SEM das formulações F3/F11 (Mg0-15-3/Al0-15-3) e F4/F12 (Mg0-15-9/Al0-15-9): 1º plano experimental de NC**



**Figura 33 - SEM das formulações F13 (AI5-0-3) e F14 (AI5-0-9): 1º plano experimental de NC**

#### 4.2.4. Análise e discussão

#### 4.2.4.1. Efeito dos fatores no comportamento ao fogo

Com os resultados obtidos relativamente aos ensaios de fogo (Tabela 30), verifica-se que todas as formulações podem possuir uma classe de reação ao fogo segundo as Euroclasses entre D e B (segundo a 11925-2:2010). Em termos de comportamento ao fogo, verifica-se que o RC tem um efeito significativo na extensão total do material destruído e o tempo de extinção, reduzindo grandemente os seus valores. As adições de NP, quer de alumina quer de hidróxido de magnésio, quando coadjuvadas com o RC também

conduzem a reduções substanciais destes parâmetros. Constatase ainda que as adições híbridas de RC e NP têm um efeito sinérgico relativamente ao parâmetro de resposta velocidade de propagação das chamas. Em contrapartida, o aumento do tempo de mistura por ultrassons conduz em geral a um pior comportamento em termos de fogo (aumento da extensão do material destruído, da velocidade de propagação da chama e do tempo de extinção).

Nenhum dos fatores indicia ter qualquer influência significativa na variação do tempo de ignição, com exceção da adição de nano-hidróxido de magnésio que conduz a um ligeiro aumento deste último parâmetro. Estas análises são confirmadas pelos gráficos de resposta representados na Figura 27, e em parte, pelos resultados das análises de variância. Os resultados das ANOVA foram pouco conclusivos atendendo aos elevados valores associados ao Erro que conduziram a que, na maior parte dos casos, as Hipóteses Nulas ( $H_0$ ) fossem aceites (falsamente ou não). Contudo, os resultados mostram que o fator com maior influência na variação da extensão do material destruído e no tempo de extinção é a ‘Percentagem de RC’, contribuindo respetivamente com 10,24% e 18,61% para a variação global.

#### 4.2.4.2. Efeito dos fatores no comportamento mecânico/físico

Relativamente aos ensaios mecânicos observa-se que a adição isolada de NP ou de RC conduz a um decréscimo da resistência à flexão (especialmente no caso da adição de NP de hidróxido de magnésio), e tendencialmente, a um ligeiro acréscimo do módulo de elasticidade. Verifica-se ainda, que os decréscimos na resistência à flexão são menores e os aumentos do módulo de elasticidade são maiores, nas situações de adições híbridas de NP e RC (comparativamente aos resultados obtidos com adição isolada de NP). A resistência ao impacto também diminui grandemente com o uso de adições, em particular no caso da adição de RC (isoladamente ou em conjugação com as NP). Nenhum dos fatores indicia ter qualquer influência significativa na variação da dureza *Shore* (em termos de escala).

De forma similar ao que aconteceu no ensaio de pequena chama, os resultados das ANOVA referentes às propriedades mecânicas/físicas também foram pouco conclusivos. No entanto, os resultados indicam que o fator com mais influência na variação da resistência ao impacto é a ‘Percentagem de RC’, contribuindo com 8,0% para a variação global, e o mais significativo em termos de resistência à flexão e módulo de elasticidade é a ‘Percentagem de NP’ (7,7% e 4,0%, respetivamente). Para os fatores e níveis em análise, a formulação que otimiza as resistências à flexão e ao impacto não contém qualquer tipo de carga (A10-0-9/Mg0-0-9), e a que maximiza o módulo de elasticidade contém uma adição híbrida de RC com nano hidróxido de magnésio misturada por ultrassons por 9’ (Mg5-15-9).

#### 4.2.4.3. Conclusões parciais

Para as formulações testadas nesta fase, a incorporação das cargas melhorou de forma geral as propriedades ao fogo, como se pode constatar pelos resultados obtidos, assim como através da observação visual do estado final dos provetes ensaiados (Figura 26), no entanto conduziram a decréscimos significativos nas propriedades mecânicas, com exceção ao módulo de elasticidade.

Através das SEM realizadas verificou-se que, com os tempos de mistura por ultrassons e quantidades de partículas utilizadas, não foi possível alcançar uma dispersão adequada das partículas o que poderá ter influenciado os resultados obtidos, especialmente os relativos aos ensaios mecânicos.

Tendo em consideração os resultados e análises efetuadas prosseguiu-se para o 2º plano experimental, com os mesmos fatores, mas com a introdução de mais um nível de variação.

### 4.3. 2º Plano experimental

#### 4.3.1. Ensaios de caracterização do comportamento ao fogo

O ensaio de caracterização do comportamento ao fogo para a análise das formulações sem o agente de silano foi o mesmo utilizado no 1º Plano Experimental: ensaios de pequena chama (ISO 11925-2: 2010).

Para complementar e comparar os resultados obtidos por este ensaio, foram também realizados ensaios de flamabilidade UL-94 - *Underwriters Laboratories, USA* (UL, 2001) (para as formulações com e sem o agente de silano), o que permitiu aferir outros parâmetros de avaliação da reação ao fogo e classificar as diferentes formulações em termos do seu comportamento a este elemento.

Nas Tabelas 36 à 38 apresentam-se os valores médios e respetivos desvios padrões obtidos nos ensaios realizados.

Através da Figura 34 pode observar-se a destruição do material que ocorreu durante o ensaio de pequena chama relativamente às formulações sem o agente ativo de silano do 2º plano experimental (para as formulações F1: Mg0-0-3 e F3: Mg5-15-9 reportar à Figura 26). Nas Figuras 35 e 36 pode-se verificar a destruição do material e perda de massa que ocorreu durante o ensaio UL-94 para as formulações sem e com agente ativo de silano do 2º plano experimental.

Os resultados das análises de variância relativamente aos ensaios de comportamento ao fogo encontram-se nas Tabelas 39 e 40.

**Tabela 36 - Resultados do ensaio de pequena chama das formulações sem silano: 2º plano experimental de NC**

Formulação	Denominação	Tempo de ignição (s)	Comprimento destruído (mm)	Propagação das chamas (mm/s)		Extinção (s)
				1ª Marca	2ª Marca	
<b>F1</b>	Mg0-0-3	1,00 ± 0,00	16,00 ± 11,31	3,96 ± 1,12	2,34 ± 1,16	60,00 ± 0,00
<b>F2</b>	Mg2,5-10-15	2,00 ± 0,00	24,50 ± 7,78	2,54 ± 0,24	1,68 ± 0,45	60,00 ± 0,00
<b>F3</b>	Mg5-15-9	1,00 ± 0,00	10,50 ± 12,02	2,31 ± 0,58	1,46*	42,50 ± 24,75
<b>F4</b>	Al0-10-9	2,50 ± 0,71	14,00 ± 7,07	1,68 ± 0,31	1,31*	41,00 ± 2,83
<b>F5</b>	Al2,5-15-3	1,50 ± 0,71	17,00 ± 1,41	2,88 ± 2,65	**	45,00 ± 12,73
<b>F6</b>	Al5-0-15	2,00 ± 0,00	19,00 ± 0,00	1,99 ± 1,02	1,50 ± 0,12	60,00 ± 0,00
<b>F7</b>	Si0-15-15	2,00 ± 0,00	4,00 ± 0,00	5,54 ± 1,12	1,27*	40,00 ± 0,00
<b>F8</b>	Si2,5-0-9	1,50 ± 0,71	25,50 ± 4,95	2,64 ± 0,75	1,66 ± 0,10	60,00 ± 0,00
<b>F9</b>	Si5-10-3	2,50 ± 0,71	11,00 ± 1,41	2,31 ± 0,58	**	60,00 ± 0,00

**Nota:** \*Apenas uma amostra ensaiada atingiu a 2ª Marca; \*\* nenhuma amostra ensaiada atingiu a 2ª Marca

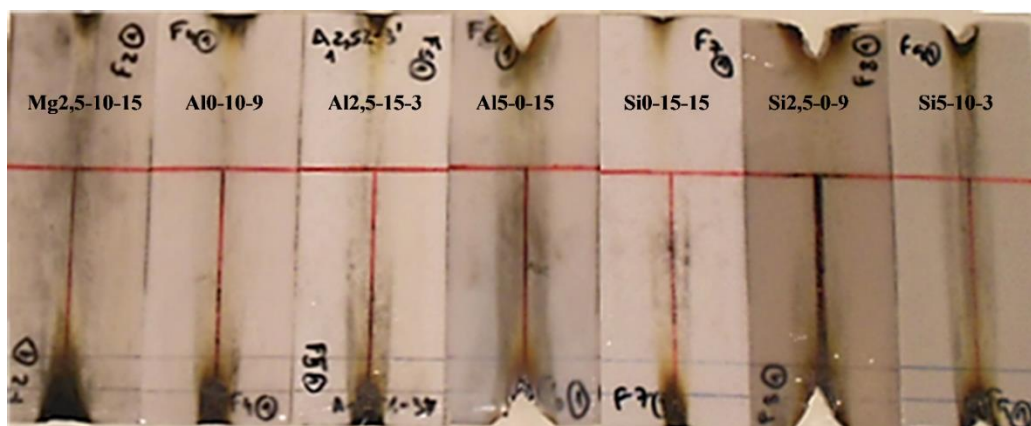
**Tabela 37 - Resultados do ensaio UL-94 das formulações sem silano: 2º plano experimental de NC**

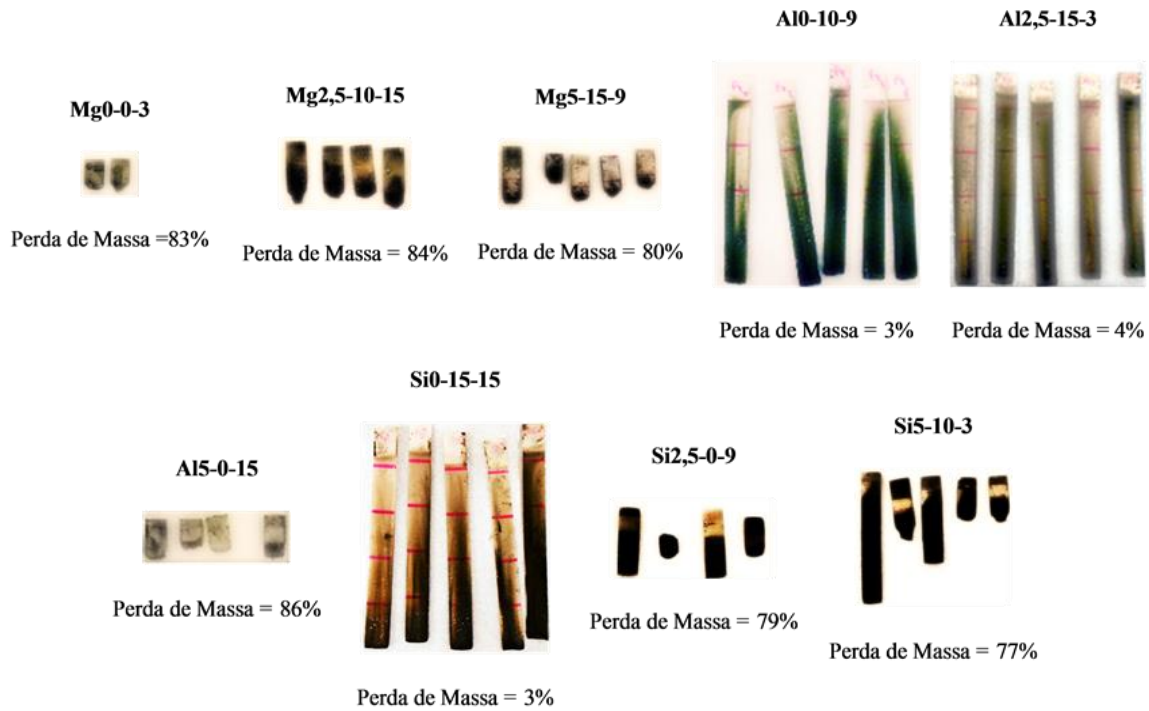
Formulação	Denominação	Ignição (s)	Tempo de extinção (s)		Classe UL
			T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	
<b>F1</b>	Mg0-0-3	2,0 ± 0,0	281,0 ± 24,4	-	SC
<b>F2</b>	Mg2,5-10-15	2,4 ± 0,6	161,2 ± 35,3	-	SC
<b>F3</b>	Mg5-15-9	1,6 ± 0,3	218,2 ± 17,4	-	SC
<b>F4</b>	Al0-10-9	2,2 ± 0,4	51,0 ± 30,4	23,0 ± 27,7	SC
<b>F5</b>	Al2,5-15-3	2,0 ± 0,0	2,2 ± 2,6	29,5 ± 18,0	V <sub>1</sub>
<b>F6</b>	Al5-0-15	2,5 ± 0,9	333,2 ± 46,3	-	SC
<b>F7</b>	Si0-15-15	2,0 ± 0,7	2,8 ± 2,2	15,0 ± 21,5	V <sub>1</sub>
<b>F8</b>	Si2,5-0-9	1,8 ± 0,1	229,0 ± 123,2	-	SC
<b>F9</b>	Si5-10-3	2,5 ± 0,2	56,6 ± 29,7	120,0 ± 20,0	SC

**Tabela 38 - Resultados do ensaio UL-94 das formulações com silano: 2º plano experimental de NC**

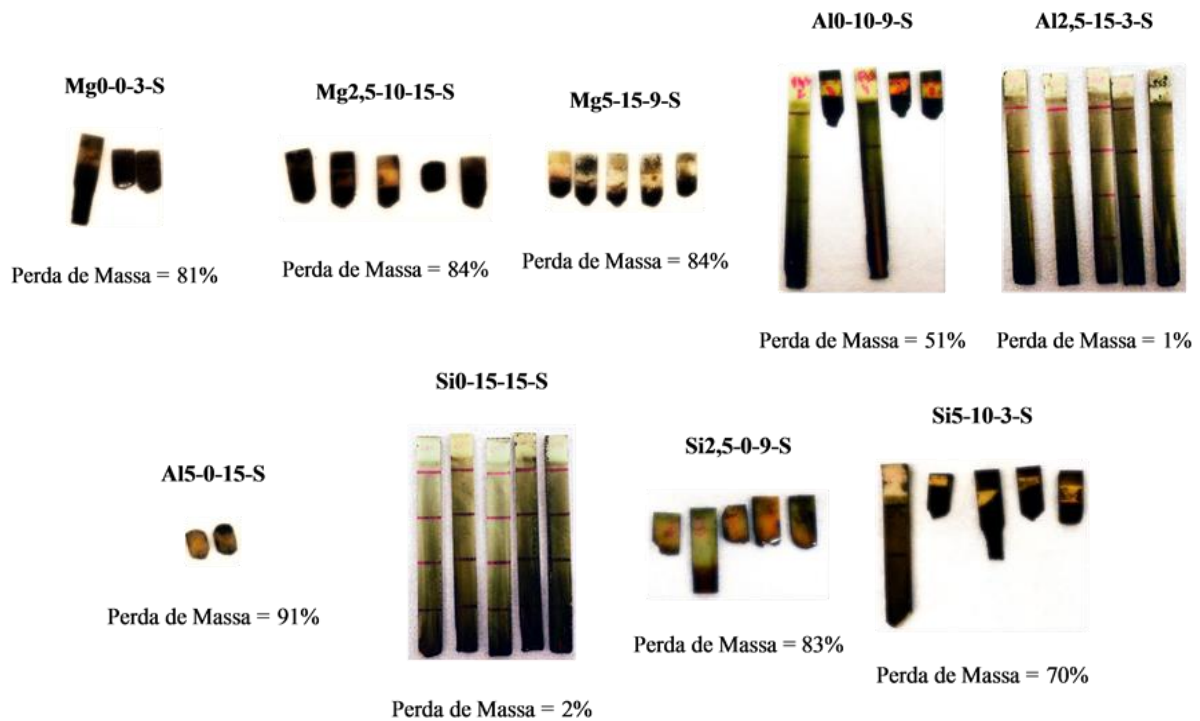
Formulação	Denominação	Ignição (s)	Tempo de extinção (s)		Classe UL
			T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	
<b>FS1</b>	Mg0-0-3-S	1,7 ± 0,2	326,8 ± 132,4	-	U
<b>FS2</b>	Mg2,5-10-15-S	2,5 ± 0,5	212,4 ± 25,7	-	U
<b>FS3</b>	Mg5-15-9-S	2,1 ± 0,7	122,4 ± 50,7	132,0 ± 5,0	U
<b>FS4</b>	Al0-10-9-S	2,3 ± 1,0	66,0 ± 43,1	165,6 ± 108,8	U
<b>FS5</b>	Al2,5-15-3-S	2,2 ± 0,4	7,5 ± 6,6	6,2 ± 8,4	V <sub>1</sub>
<b>FS6</b>	Al5-0-15-S	1,7 ± 0,1	464,6 ± 69,6	-	U
<b>FS7</b>	Si0-15-15-S	2,2 ± 0,4	15,6 ± 17,5	19,0 ± 10,8	V <sub>1</sub>
<b>FS8</b>	Si2,5-0-9-S	1,8 ± 0,1	277,8 ± 98,3	-	U
<b>FS9</b>	Si5-10-3-S	2,3 ± 0,3	97,0 ± 54,0	239,0 ± 0,0	U

Para um nível de significância de 5%, o valor crítico de F-teste foi de 4,26 para os ensaios ao fogo de pequena chama (2 provetes por ensaio) e de 3,26 para os ensaios de flamabilidade (UL 94).

**Figura 34 - Aparência dos provetes das formulações sem silano após o ensaio de pequena chama: 2º plano experimental de NC**



**Figura 35 - Aparência dos provetes das formulações sem silano recuperados após o ensaio UL-94 e respectivas perdas de massa (%): 2º plano experimental de NC**



**Figura 36 - Aparência dos provetes das formulações com silano recuperados após o ensaio UL-94 e respectivas perdas de massa (%): 2º plano experimental de NC**



Tabela 39 - Resultados da ANOVA para o ensaio de pequena chama: 2º plano experimental de NC

	Fatores							Fatores					
	GL	SQ	DMQ	F <sub>T</sub>	P (%)			GL	SQ	DMQ	F <sub>T</sub>	P (%)	
Tempo de ignição (s)	A: Ox	2	1,78	0,89	4,00	18,75	Comprimento destruído (mm)	A: Ox	2	44,78	22,39	0,49	*
	B: % Ox	2	0,11	0,06	0,25	*		B: % Ox	2	407,44	203,72	4,46	27,20
	C: %RC	2	2,78	1,39	6,25	32,81		C: %RC	2	285,78	142,89	3,13	16,73
	D: TS	2	0,44	0,22	1,00	*		D: TS	2	12,11	6,06	0,13	*
	Erro	9	2,00	0,22	-	-		Erro	9	411,50	45,72	-	-
	Total	17	7,11	-	-	-		Total	17	1161,61	-	-	-
Propagação das chamas (mm/s)	A: Ox	2	5,22	2,61	1,96	7,40	Extinção (s)	A: Ox	2	105,44	52,72	0,61	*
	B: % Ox	2	7,29	3,64	2,74	13,40		B: % Ox	2	232,11	116,06	1,33	*
	C: %RC	2	5,86	2,93	2,20	9,25		C: %RC	2	942,11	471,06	5,42	34,43
	D: TS	2	4,24	2,12	1,60	4,59		D: TS	2	168,78	84,39	0,97	*
	Erro	9	11,96	1,33	-	-		Erro	9	782,50	86,94	-	-
	Total	17	34,57	-	-	-		Total	17	2230,94	-	-	-

**Nota:** \*A hipótese nula não foi rejeitada para um nível de significância de 5% ( $F_T < F_{Crítico}$ )

Tabela 40 - Resultados da ANOVA para o ensaio UL-94: 2º plano experimental de NC

	0% Silano						1% Silano					
	Fatores	GL	SQ	DMQ	F <sub>T</sub>	P (%)	GL	SQ	DMQ	F <sub>T</sub>	P (%)	
Ignição (s)	A: Ox	2	0,47	0,23	1,27	*	2	0,00	0,00	0,00	*	
	B: % Ox	2	0,23	0,11	0,61	*	2	0,09	0,05	0,16	*	
	C: %RC	2	1,45	0,72	3,93	9,95	2	3,32	1,66	5,94	20,45	
	D: TS	2	2,07	1,04	5,62	15,7	2	0,03	0,01	0,05	*	
	Erro	36	6,64	0,18	-	-	36	10,06	0,28	-	-	
	Total	44	10,85	-	-	-	44	13,50	-	-	-	
1º Tempo de extinção (s)	A: Ox	2	123157,38	61578,69	19,49	16,03	2	61561,60	30780,80	6,85	4,69	
	B: % Ox	2	68525,64	34262,82	10,84	8,54	2	65546,13	32773,07	7,29	5,04	
	C: %RC	2	396092,84	198046,42	62,67	53,48	2	766324,13	383162,1	85,28	67,55	
	D: TS	2	27213,64	13606,82	4,31	*	2	65946,53	32973,27	7,34	5,08	
	Erro	36	113762,80	3160,08	-	-	36	161752,40	4493,12	-	-	
	Total	44	728752,31	-	-	-	44	1121130,80	-	-	-	

**Nota:** \*A hipótese nula não foi rejeitada para um nível de significância de 5% ( $F_T < F_{Crítico}$ )

Os gráficos de resposta dos efeitos principais encontram-se representados na Figura 37 para o ensaio de pequena chama e na Figura 38 para o ensaio UL-94.

Aplicando a análise de *Taguchi* relativa à otimização, obteve-se a previsão dos valores da resposta da formulação ótima, para cada uma das grandezas do comportamento ao fogo estudadas no 2º plano experimental. Estes valores encontram-se discriminados na Tabela 41.

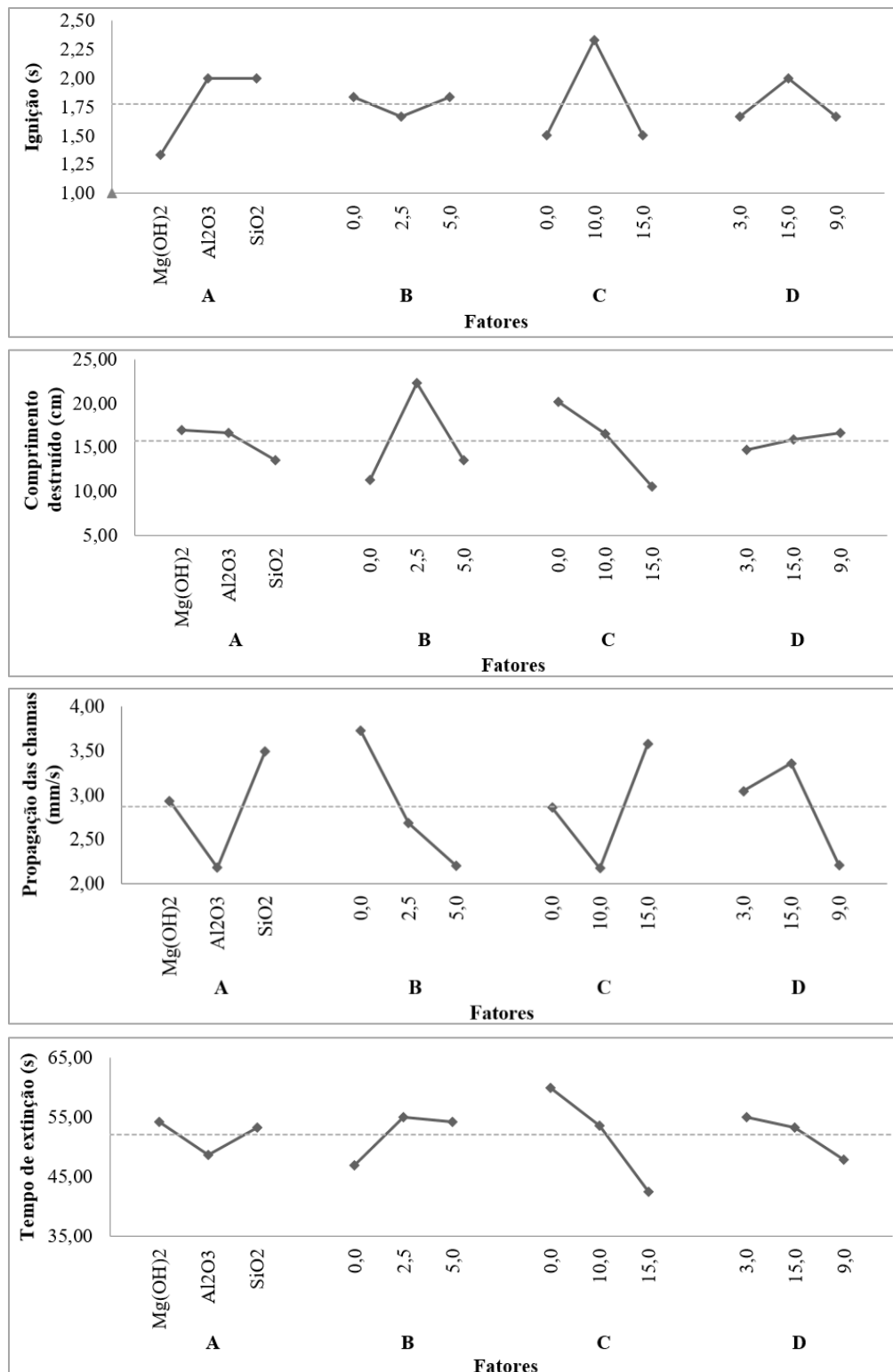


Figura 37 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta do ensaio de pequena chama das amostras sem silano: 2º plano experimental de NC



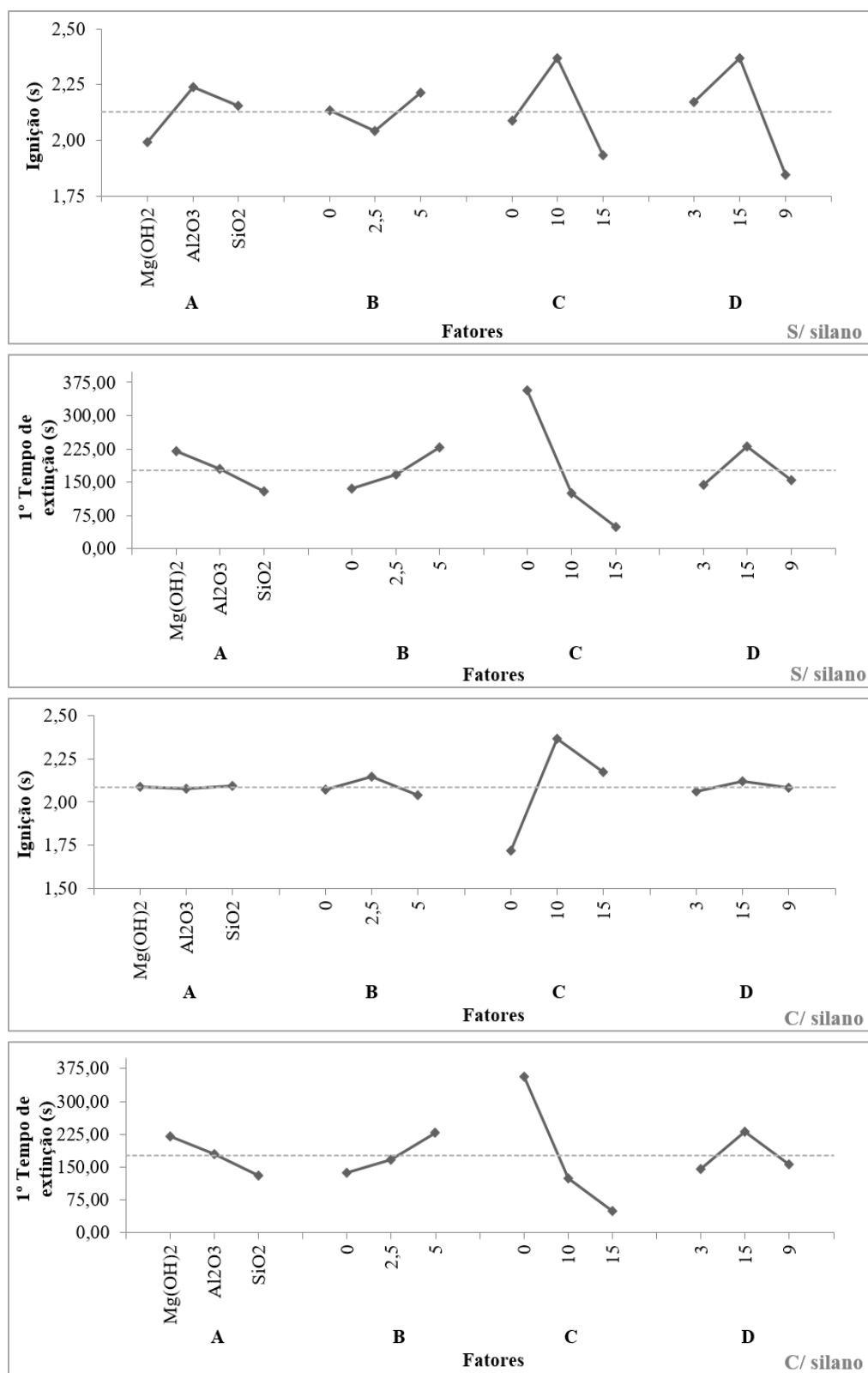


Figura 38 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta do ensaio de UL-94: 2º plano experimental de NC

**Tabela 41 - Formulações ótimas em função dos parâmetros de resposta obtidos nos ensaios de comportamento ao fogo: 2º plano experimental de NC**

Ensaio	Grandeza	Formulação ótima	Valor estimado	Valor obtido	Melhor valor obtido
<b>Pequena chama</b>	<b>Tempo de ignição (s)</b>	Al5-10-15	2,56	Não testadas	F4: Al0-10-9 = 2,5
		Si5-10-15			F9: Si5-10-3 = 2,5
	<b>Comprimento destruído (mm)</b>	Si0-15-9	6,11	Não testada	F7: Si0-15-15 = 4,00
	<b>Propagação das chamas (mm/s)</b>	Al5-10-9	0,91	Não testada	F4: Al0-10-9 = 1,68
	<b>Extinção (s)</b>	Al0-15-9	42,50	Não testada	F7: Si0-15-15 = 40,00
<b>UL-94 (s/ silano)</b>	<b>Ignição (s)</b>	Al5-10-15	2,37	Não testadas	F6: Al5-0-15 = 2,50
					F9: Si5-10-3 = 2,50
	<b>1º Tempo de extinção (s)</b>	Si0-15-9	23,02	Não testada	F5: Al2,5-15-3 = 2,80
<b>UL-94 (c/ silano)</b>	<b>Ignição (s)</b>	Si2,5-10-15-S	2,37	Não testada	FS2: Mg2,5-10-15-S = 2,50
	<b>1º Tempo de extinção (s)</b>	Si0-15-3-S	49,67	Não testada	FS5: Al2,5-15-3-S = 7,50

**Nota:** Para um nível de significância de 5%, os fatores com percentagem de contribuição para a variação global inferiores a 10% foram considerados sem grande influência significativa, não tendo intervindo nos cálculos realizados nesta fase.

#### 4.3.2. Ensaios de caracterização mecânica/física

Os ensaios mecânicos e físicos realizados foram os mesmos utilizados no 1º Plano Experimental, tendo-se seguido os mesmos procedimentos: flexão (ISO 14125: 1998), dureza *Shore D* (ISO 868: 2003) e resistência ao impacto *Charpy* (ISO 179: 1982).

No ensaio de flexão, usou-se uma velocidade de 1,5 mm.min<sup>-1</sup> e um vão de 60 mm.

Nas Tabelas 42 e 43 apresentam-se os valores médios e respetivos desvios padrões obtidos nos diferentes ensaios.

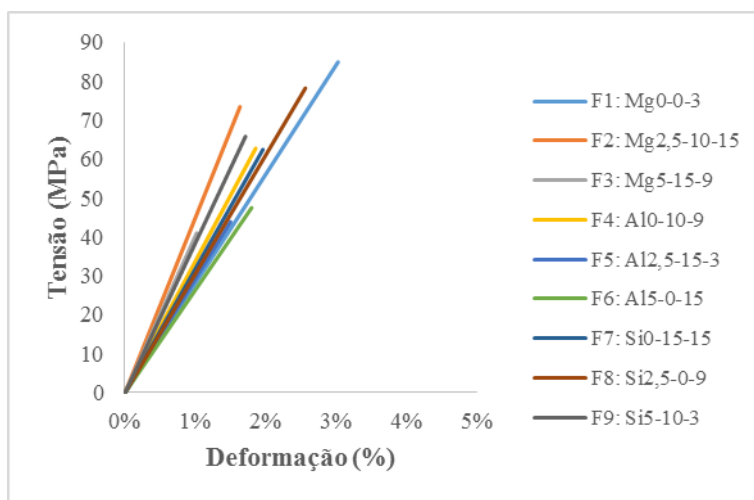
Nas Figuras 39 e 40 exibem-se os gráficos de tensão/deformação médios obtidos nos ensaios de flexão para as formulações produzidas sem e com silano.

**Tabela 42 - Resultados dos ensaios mecânicos/físicos para as formulações sem silano: 2º plano experimental dos NC**

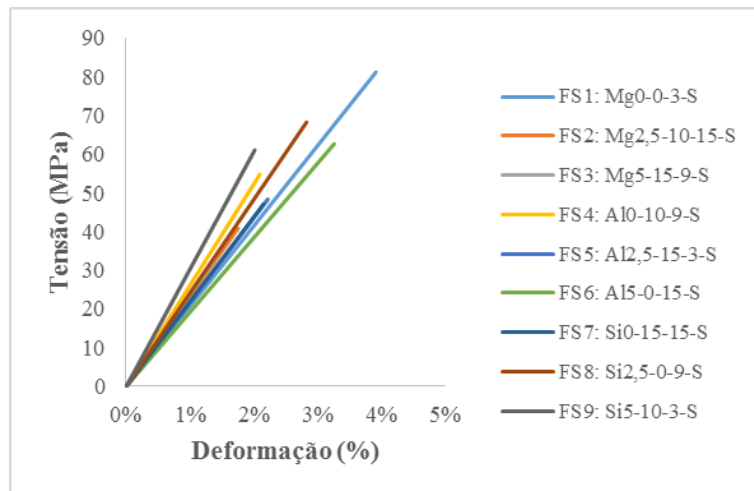
Formulação	Denominação	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência ao impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	Dureza <i>Shore D</i>
<b>F1</b>	<b>Mg0-0-3</b>	84,92 ± 15,04	2,91 ± 0,54	4,23 ± 0,35	88,40 ± 1,14
<b>F2</b>	<b>Mg2,5-10-15</b>	73,42 ± 15,89	4,83 ± 1,11	1,39 ± 0,23	79,80 ± 0,84
<b>F3</b>	<b>Mg5-15-9</b>	41,04 ± 2,63	4,23 ± 0,36	0,89 ± 0,45	85,60 ± 1,14
<b>F4</b>	<b>Al0-10-9</b>	62,76 ± 3,54	3,80 ± 0,24	1,84 ± 0,41	84,40 ± 1,52
<b>F5</b>	<b>Al2,5-15-3</b>	43,87 ± 4,43	3,07 ± 0,15	1,91 ± 0,21	82,40 ± 0,55
<b>F6</b>	<b>Al5-0-15</b>	47,50 ± 3,98	2,89 ± 0,63	3,41 ± 0,90	86,60 ± 0,55
<b>F7</b>	<b>Si0-15-15</b>	62,45 ± 3,53	3,61 ± 0,42	1,72 ± 0,16	83,20 ± 0,84
<b>F8</b>	<b>Si2,5-0-9</b>	78,20 ± 3,37	3,11 ± 0,24	2,46 ± 0,74	87,40 ± 0,55
<b>F9</b>	<b>Si5-10-3</b>	65,80 ± 3,56	4,14 ± 0,36	1,02 ± 0,46	85,60 ± 0,55

**Tabela 43 - Resultados dos ensaios mecânicos/físicos para as formulações com silano: 2º plano experimental de NC**

Formulação	Denominação	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência ao impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	Dureza Shore D
FS1	Mg0-0-3-S	81,21 ± 9,49	2,03 ± 0,23	2,24 ± 1,35	84,20 ± 0,45
FS2	Mg2,5-10-15-S	40,82 ± 4,55	2,48 ± 0,53	1,74 ± 0,33	83,40 ± 0,89
FS3	Mg5-15-9-S	33,59 ± 8,03	2,34 ± 0,73	1,00 ± 0,43	86,20 ± 0,45
FS4	Al0-10-9-S	54,79 ± 3,51	2,91 ± 0,43	1,68 ± 0,22	85,60 ± 0,55
FS5	Al2,5-15-3-S	48,35 ± 2,76	2,58 ± 0,35	1,58 ± 0,29	86,00 ± 0,00
FS6	Al5-0-15-S	62,67 ± 11,69	1,93 ± 0,36	2,32 ± 0,27	88,00 ± 0,00
FS7	Si0-15-15-S	47,12 ± 7,43	2,49 ± 0,81	2,19 ± 0,18	85,40 ± 0,55
FS8	Si2,5-0-9-S	68,24 ± 6,58	2,43 ± 0,88	2,52 ± 0,27	86,20 ± 1,10
FS9	Si5-10-3-S	61,06 ± 6,07	3,56 ± 1,17	0,74 ± 0,28	86,80 ± 0,45



**Figura 39 - Gráficos tensão/deformação médios obtidos nos ensaios de flexão das formulações sem silano: 2º plano experimental de NC**



**Figura 40 - Gráficos tensão/deformação médios obtidos nos ensaios de flexão das formulações com silano: 2º plano experimental de NC**

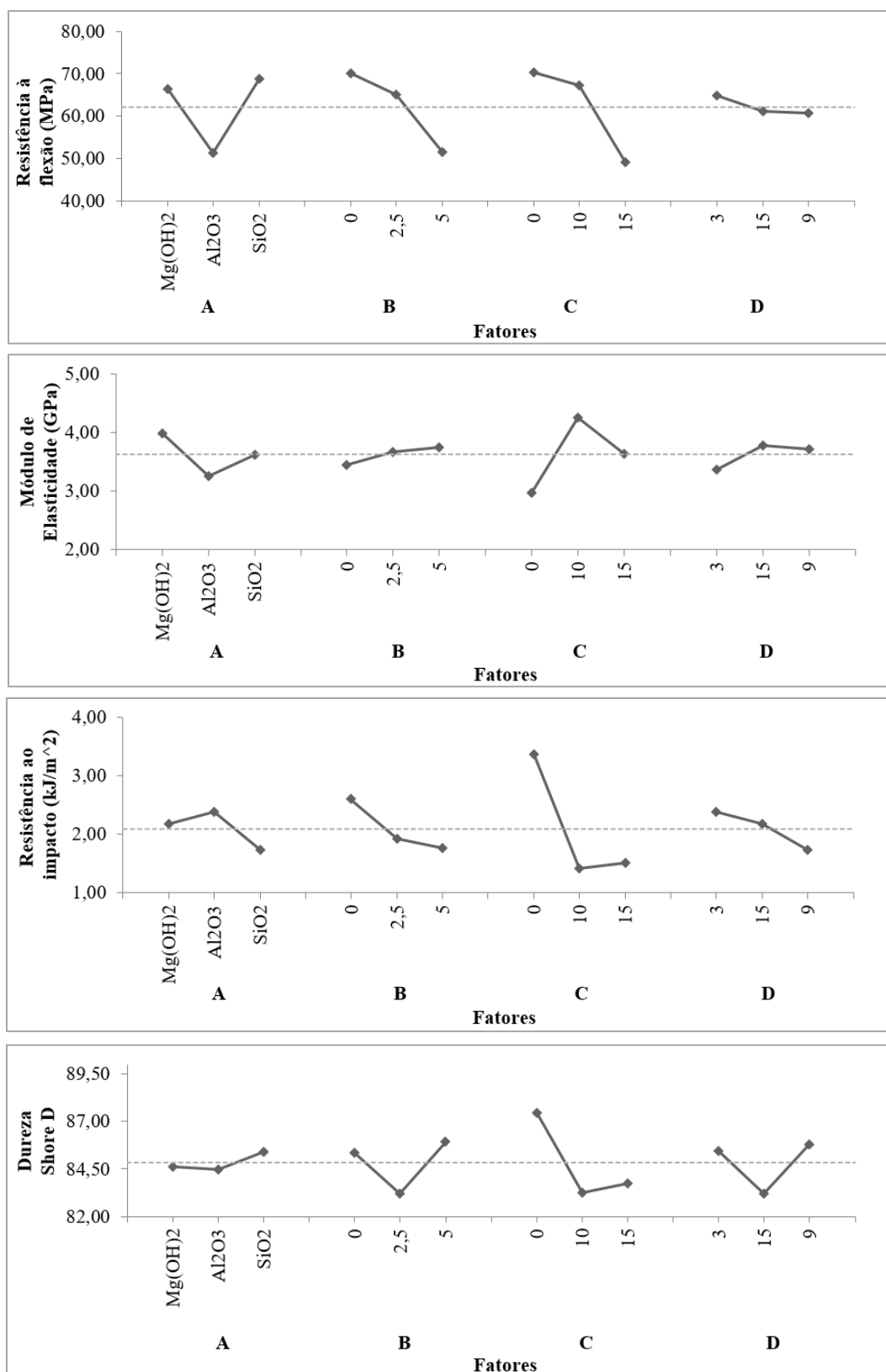
Os resultados das análises de variância para as grandezas mecânicas e físicas estudadas encontram-se discriminados na Tabela 44 e os gráficos de resposta dos efeitos principais podem ser observados nas Figuras 41 e 42. Para um nível de significância de 5%, o valor crítico de F-teste foi de 3,26 para todos os ensaios realizados (5 provetes por ensaio).

**Tabela 44 - Resultados da ANOVA para os ensaios mecânicos/físicos: 2º plano experimental de NC**

Grandeza	Fatores	Formulações sem silano					Formulações com silano				
		GL	SQ	DMQ	F <sub>T</sub>	P (%)	GL	SQ	DMQ	F <sub>T</sub>	P (%)
Resistência à flexão (MPa)	A: Ox	2	2686,49	1343,25	21,19	21,62	2	360,79	180,39	3,47	*
	B: %Ox	2	2789,94	1394,97	22,01	22,49	2	736,92	368,46	7,10	6,04
	C: %RC	2	3922,37	1961,19	30,94	32,06	2	5965,78	2982,89	57,44	55,91
	D: TS	2	158,74	79,37	1,25	*	2	1551,19	775,60	14,94	13,81
	Erro	36	2281,87	63,39	-	-	36	1869,37	51,93	-	-
	Total	44	11839,41	-	-	-	44	10484,06	-	-	-
Módulo de elasticidade (GPa)	A: Ox	2	4,05	2,03	7,33	12,26	2	2,22	1,11	2,44	5,09
	B: %Ox	2	0,79	0,39	1,42	*	2	0,18	0,09	0,20	*
	C: %RC	2	12,34	6,17	22,31	41,31	2	5,57	2,79	6,13	18,14
	D: TS	2	1,40	0,70	2,53	*	2	1,36	0,68	1,49	*
	Erro	36	9,96	0,28	-	-	36	16,37	0,45	-	-
	Total	44	28,55	-	-	-	44	25,71	-	-	-
Resistência ao impacto (kJ/m²)	A: Ox	2	3,28	1,64	6,76	4,86	2	0,33	0,16	0,59	*
	B: %Ox	2	5,77	2,88	11,90	9,19	2	4,10	2,05	7,38	14,31
	C: %RC	2	36,38	18,19	75,03	62,45	2	7,89	3,94	14,21	29,60
	D: TS	2	3,33	1,66	6,87	4,95	2	2,47	1,23	4,44	7,71
	Erro	36	8,73	0,24	-	-	36	9,99	0,28	-	-
	Total	44	57,48	-	-	-	44	24,77	-	-	-
Dureza Shore D	A: Ox	2	7,64	3,82	4,59	1,88	2	31,24	15,62	43,94	35,38
	B: %Ox	2	61,91	30,96	37,15	18,91	2	34,98	17,49	49,19	39,70
	C: %RC	2	158,98	79,49	95,39	49,38	2	5,91	2,96	8,31	6,02
	D: TS	2	60,04	30,02	36,03	18,32	2	1,38	0,69	1,94	*
	Erro	36	30,00	0,83	-	-	36	12,80	0,36	-	-
	Total	44	318,58	-	-	-	44	86,31	-	-	-

**Nota:** \*A hipótese nula não foi rejeitada para um nível de significância de 5% ( $F_T < F_{Crítico}$ )

Aplicando a análise de *Taguchi* relativa à otimização, obteve-se a previsão dos valores da resposta da formulação ótima, para cada uma das grandezas mecânicas/físicas estudadas no 2º plano experimental. Estes valores encontram-se discriminados na Tabela 45.



**Figura 41 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta dos ensaios mecânicos/físicos (formulações sem silano): 2º plano experimental de NC**

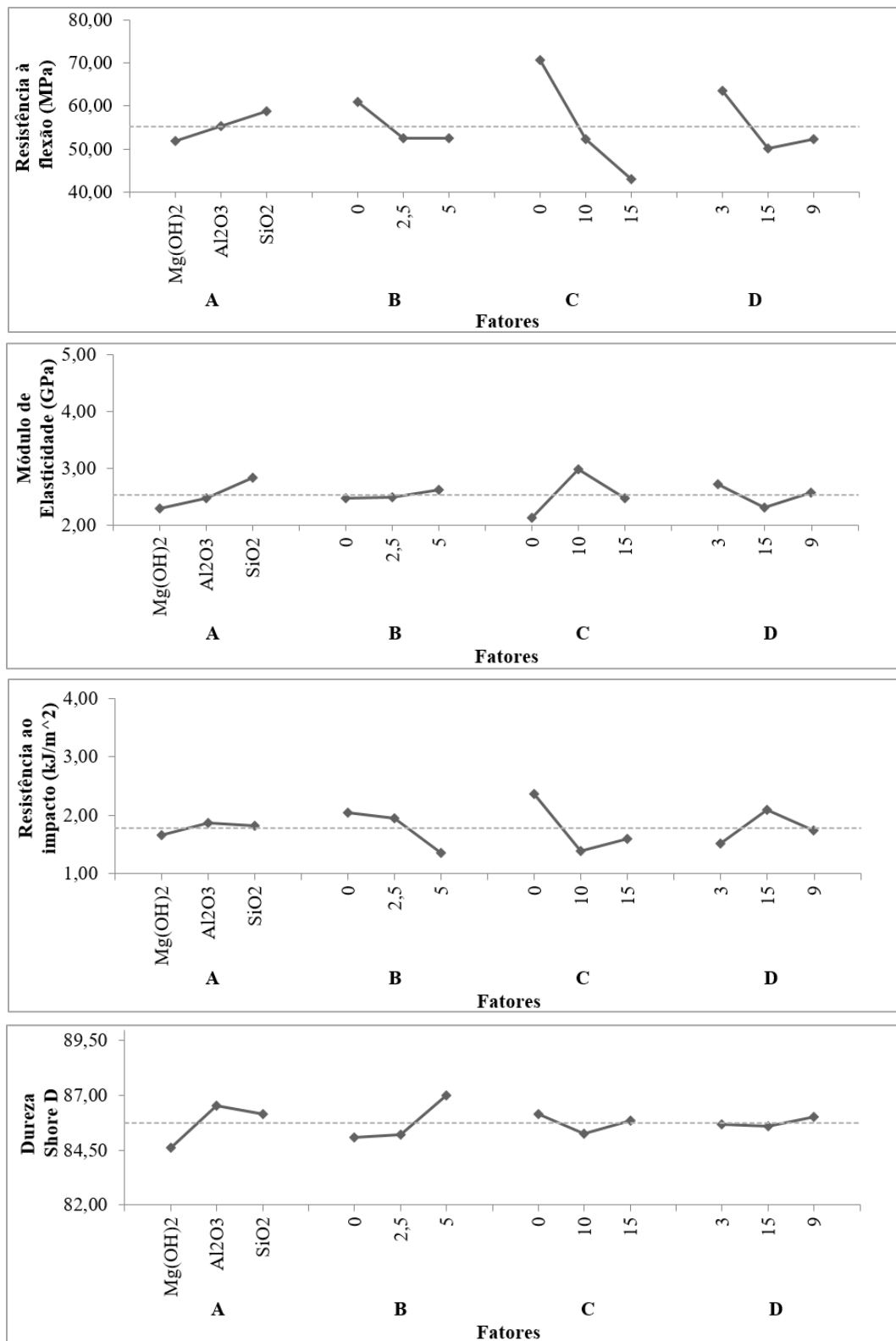


Figura 42 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta dos ensaios mecânicos/físicos (formulações com silano): 2º plano experimental de NC

**Tabela 45 - Formulações ótimas em função dos parâmetros de resposta obtidos nos ensaios mecânicos/físicos: 2º plano experimental de NC**

	Grandeza	Formulação Ótima	Valor estimado	Valor obtido	Melhor Valor obtido
Sem silano	Resistência à flexão (MPa)	Si0-0-3	84,63	84,92	F1: Mg0-0-3 = 84,92
	Módulo de elasticidade (GPa)	Mg5-10-15	4,62	N/ testada	F2: Mg2,5-10-15 = 4,83
	Resistência ao impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	Al0-0-3	2,38	4,23	F1: Mg0-0-3 = 4,23
	Dureza Shore D	Si5-0-9	89,56	N/ testada	F1: Mg0-0-3 = 88,40
Com silano	Resistência à flexão (MPa)	Si0-0-3-S	78,93	81,21	FS1: Mg0-0-3-S = 81,21
	Módulo de elasticidade (GPa)	Si5-10-3-S	2,99	3,56	FS9: Si5-10-3-S = 3,56
	Resistência ao impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	Al0-0-15-S	2,62	N/ testada	FS8: Si2,5-0-9-S = 2,52
	Dureza Shore D	Al5-0-9-S	87,78	N/ testada	FS6: Al5-0-15-S = 88,00

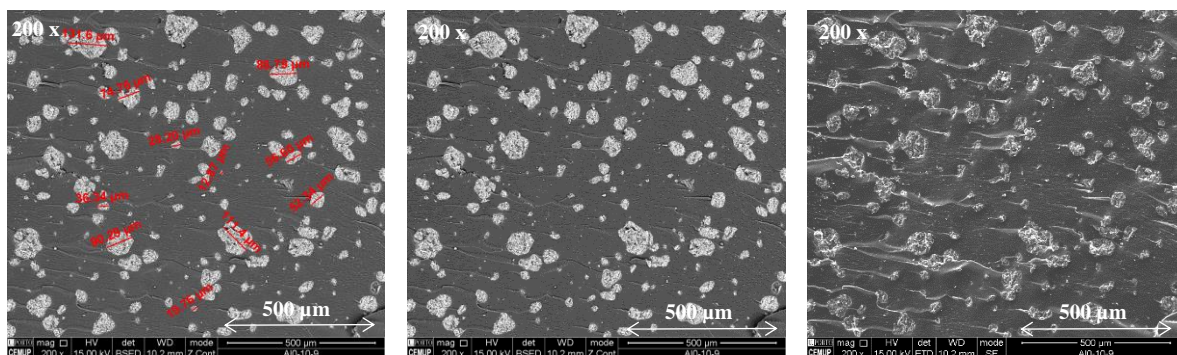
**Nota:** Para um nível de significância de 5%, os fatores com percentagem de contribuição para a variação global inferiores a 10% foram considerados sem grande influência significativa, não tendo intervindo nos cálculos realizados nesta fase.

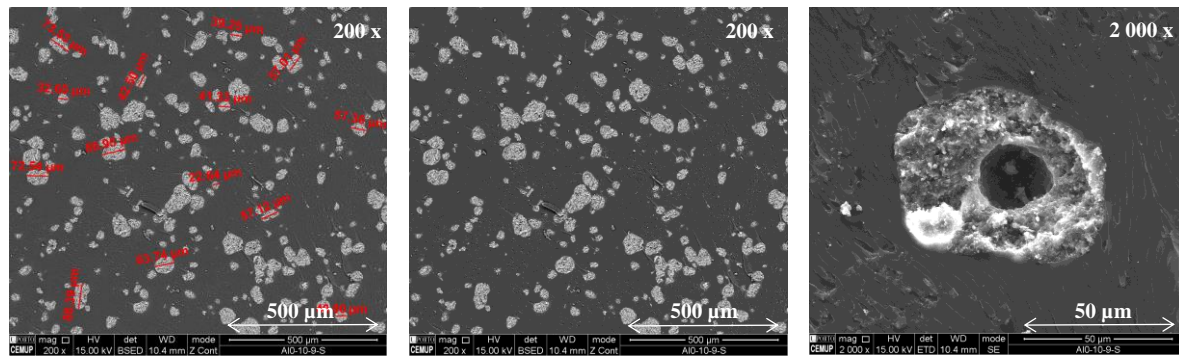
#### 4.3.3. Análise morfológica

De forma similar ao 1º plano experimental, também neste plano foram analisadas as formulações mais pertinentes a nível morfológico através de SEM e microanálise de Raios-X, permitindo a simultaneamente realização de observações morfológicas e análises químicas das amostras.

Tendo em consideração os resultados obtidos com os ensaios mecânicos e de comportamento ao fogo, verificou-se uma possível incompatibilidade entre o RC e o agente acoplante de silano. Para compreender melhor a interação entre estes dois elementos foram realizadas as SEM às formulações F4: Al0-10-9 e FS4: Al0-10-9-S (Figuras 43 e 44).

Verificou-se que a adição do silano melhorou a dispersão das partículas de RC, pois, como se pode observar na Figura 43, na formulação sem silano a dimensão dos aglomerados é  $\leq 135 \mu\text{m}$ , enquanto a amostra com silano apresenta apenas aglomerações  $\leq 90 \mu\text{m}$ .

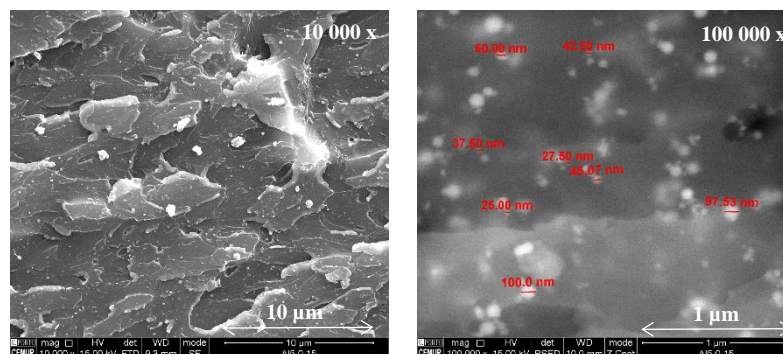
**Figura 43 - SEM da amostra da formulação F4 (Al0-10-9): 2º plano experimental de NC**



**Figura 44 - SEM da amostra da formulação FS4 (AlO-10-9-S): 2º plano experimental de NC**

Teoricamente com uma melhor dispersão seriam esperados melhores resultados das propriedades finais; no entanto, ao observar as SEM da amostra com silano, detetou-se a existência de vazios dentro dos aglomerados de RC.

Para analisar a influência do tempo de aplicação dos ultrassons, neste plano experimental foi analisado o nível de dispersão obtido na formulação com 5% de nanoalumina misturada por 15 minutos (F6: Al5-0-15), com vista à comparação com as análises efetuadas às formulações F13 (Al5-0-3) e F14 (Al5-0-9) do 1º plano experimental. Os resultados relativos à SEM e ao EDS encontram-se apresentados nas Figuras 45 e 46, respetivamente.



**Figura 45 - SEM duma amostra da formulação F6 (Al5-0-15): 2º plano experimental de NC**

Através da EDS e da SEM, constata-se que os aglomerados são constituídos por nanoalumina, com dimensões  $\leq 100$  nm, e que em volta dos mesmos encontram-se NP individualizadas bem distribuídas na matriz. Comparativamente às análises SEM efetuadas às amostras das formulações análogas do plano anterior com 3 e 9 minutos de mistura por ultrassons (ver Figura 33), verifica-se que o aumento do tempo de mistura por ultrassons foi eficaz em promover uma maior dispersão das NP de alumina.



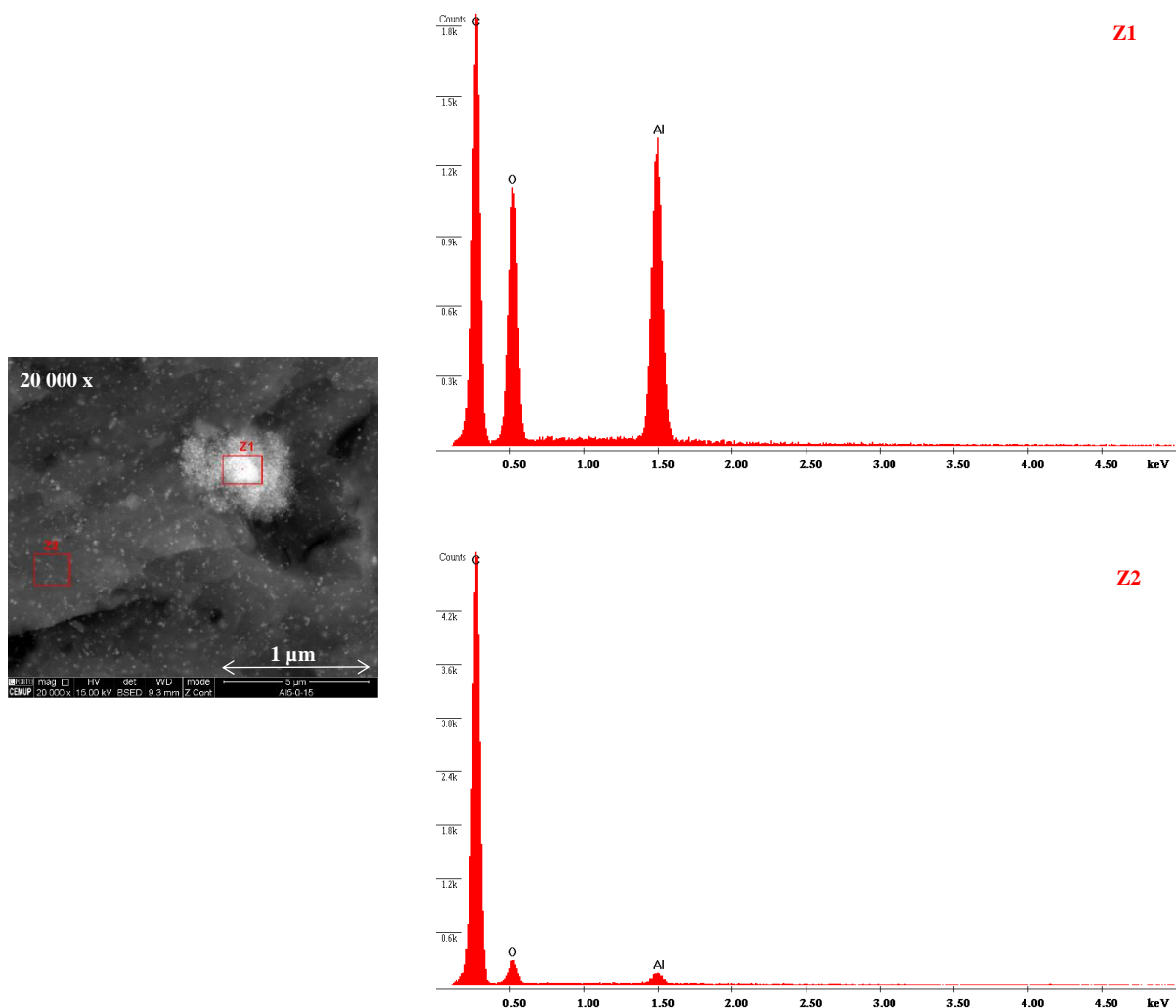
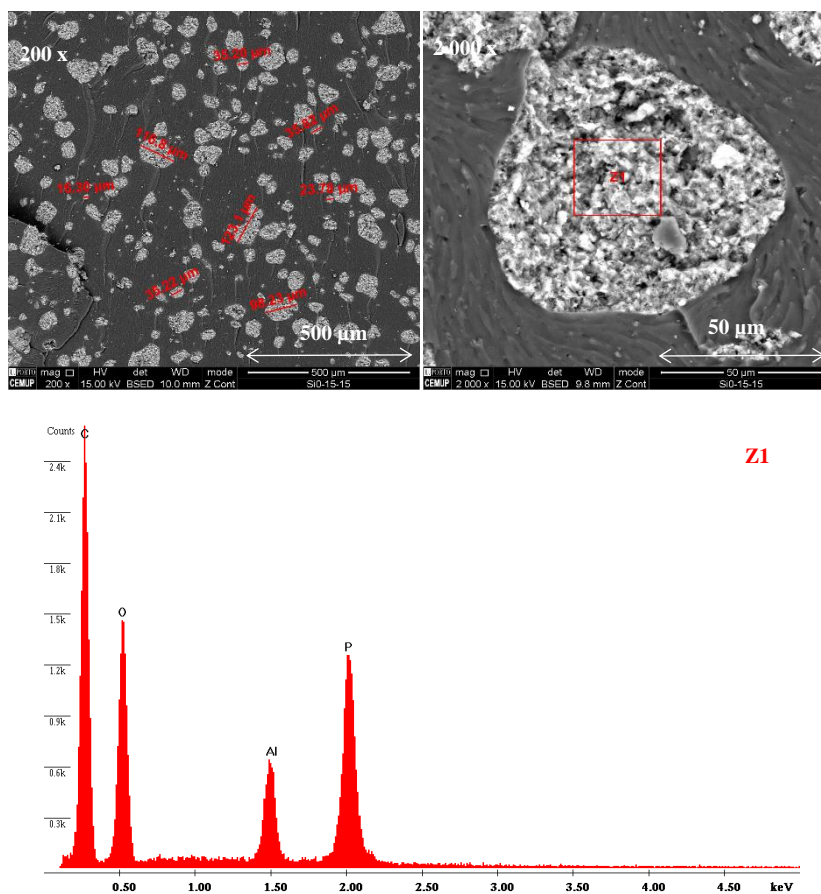
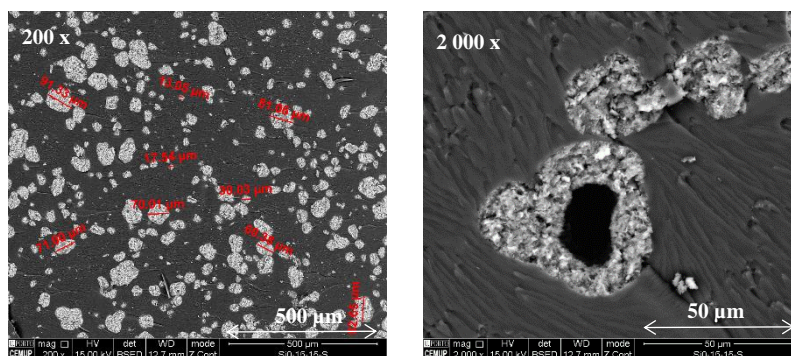


Figura 46 - EDS numa amostra da formulação F6 (Al5-0-15): 2º plano experimental de NC

De forma similar, para analisar a influência do tempo de aplicação dos ultrassons na dispersão do RC, neste plano experimental também foi analisada a formulação com 15% de RC misturada por 15 minutos (F7:SiO-15-15). Para examinar igualmente o efeito do agente acoplante de silano, a combinação homóloga com silano (FS7: SiO-15-15-S), também foi alvo de análises morfológicas (Figura 47).

Mais uma vez verifica-se a obtenção de resultados semelhantes às formulações anteriormente analisadas (F4: AlO-10-9 e FS4: AlO-10-9-S), obtendo-se melhores dispersões com a adição de silano: a formulação F7 possui aglomerados <130 μm enquanto que a formulação FS7 tem aglomerados <95 μm. Observa-se ainda, da mesma forma que nas análises anteriores, que a adição do agente de silano provoca tendencialmente a geração de vazios dentro dos aglomerados de RC existentes.

**F7:Si0-15-15**

**FS7:Si0-15-15-S**

**Figura 47 - SEM e EDS de amostras das formulações F7 (Si0-15-15) e FS7(Si0-15-15-S): 2º plano experimental de NC**

Para analisar o nível da dispersão das submicropartículas de sílica foram realizadas SEM e EDS na formulação F8: Si2,5-0-9 (Figura 48).

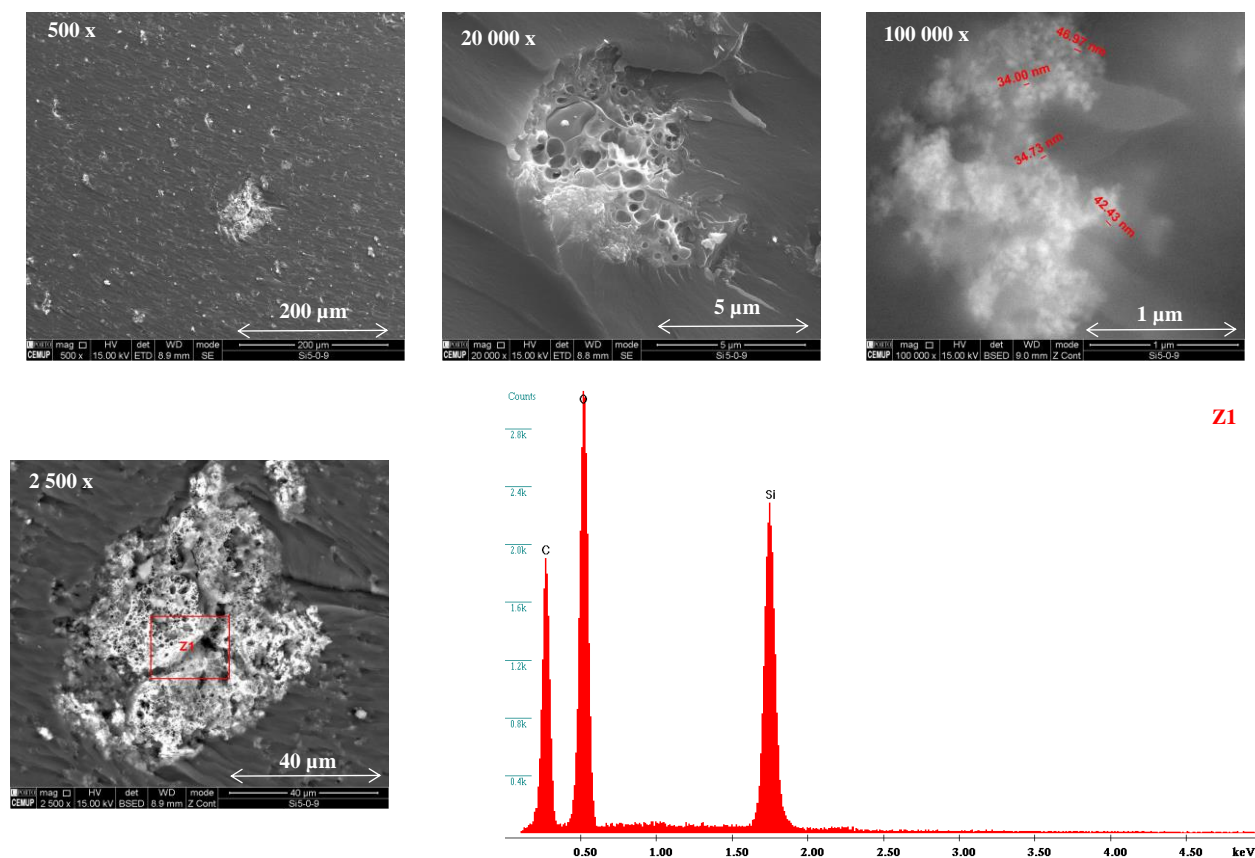


Figura 48 - SEM e EDS duma amostra da formulação F8 (Si5-0-9): 2º plano experimental de NC

Verifica-se a existência de aglomerados de sílica, constituídos por partículas individualizadas com dimensões inferiores a 45 nm, sendo estas dimensões muito inferiores à média das dimensões indicada na ficha técnica (437 nm).

Por fim, foi analisada a morfologia da formulação F9: Si5-10-3, para analisar o efeito da combinação das submicropartículas de sílica com o RC (Figura 49).

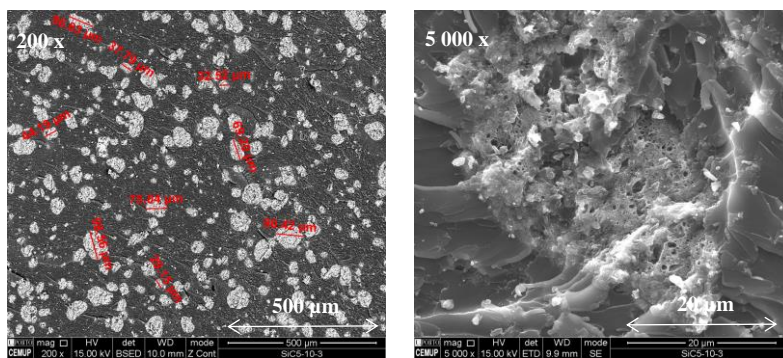


Figura 49 - SEM duma amostra da formulação F9 (Si5-10-3): 2º plano experimental de NC

Observa-se que esta formulação possui aglomerados com dimensões bastante diversificadas, de acordo com a natureza das partículas dos aglomerados (sílica ou RC), mas sempre inferiores a 100 µm.

#### 4.3.4. Análise e discussão

Numa primeira fase, para tentar apreender numa forma mais clara a globalidade dos efeitos dos vários fatores no comportamento mecânico e ao fogo das formulações em estudo, calculou-se para cada uma delas a variação global ponderada (somatório das variações médias relativas de todas as propriedades analisadas tendo como base de comparação as formulações de controlo). A variação global ponderada (VGP) permite efetuar uma comparação direta entre as várias formulações atentando à globalidade dos parâmetros de resposta. No cálculo da VGP ponderou-se os valores dos vários parâmetros de resposta de acordo com as Equação 4.1.

$$VGP(\%) = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\left( \frac{P_i - P_{controlo}}{P_{controlo}} \right) \times 100}{n} \right| \quad (4.1)$$

onde  $P_i$  corresponde ao valor médio obtido para cada parâmetro de resposta  $i$  pela formulação em causa,  $P_{controlo}$  corresponde ao valor médio obtido para o mesmo parâmetro pela formulação de controlo, e  $n$  ao nº total de parâmetros de resposta em análise.

Para o cálculo da VGP, relativamente ao comportamento mecânico/físico, intervieram todos os parâmetros analisados (resistência à flexão, módulo de elasticidade, resistência ao impacto e dureza Shore); relativamente ao comportamento ao fogo, só foram contabilizados os parâmetros de resposta obtidos no ensaio UL-94 (tempo de ignição e tempo de extinção). No caso particular do parâmetro de resposta ‘tempo de extinção’, em que o decréscimo do valor da propriedade corresponde a uma melhoria do desempenho e vice-versa, a parcela  $(P_i - P_{controlo})$  foi afetada pelo fator multiplicativo (-1).

Os resultados obtidos para a VGP referentes às formulações sem e com silano encontram-se apresentados respetivamente nas Figuras 50 e 51, quer para as propriedades ao fogo quer para as propriedades mecânicas/físicas.

Com os resultados obtidos no 2º Plano Experimental confirmaram-se algumas ilações retiradas do 1º Plano, e obtiveram-se novas direções para avançar no processo de otimização. Em termos genéricos, verificou-se que as percentagens de RC e de óxidos constituíram, respetivamente, o primeiro e segundo fatores com maior influência na variação global da maioria dos parâmetros de resposta em análise. Independentemente da sua natureza, as adições conduziram tendencialmente a um efeito benéfico nas propriedades ao fogo e a um efeito deletério nas propriedades mecânicas/físicas.

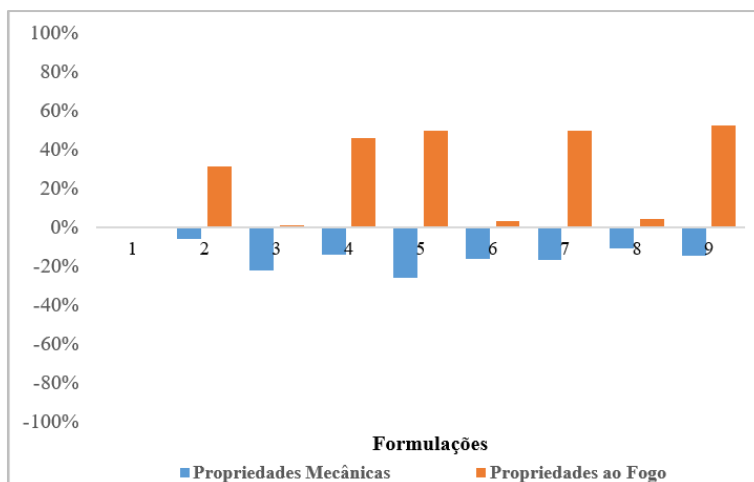


Figura 50 - Análise das propriedades genéricas das formulações sem silano: 2º plano experimental de NC

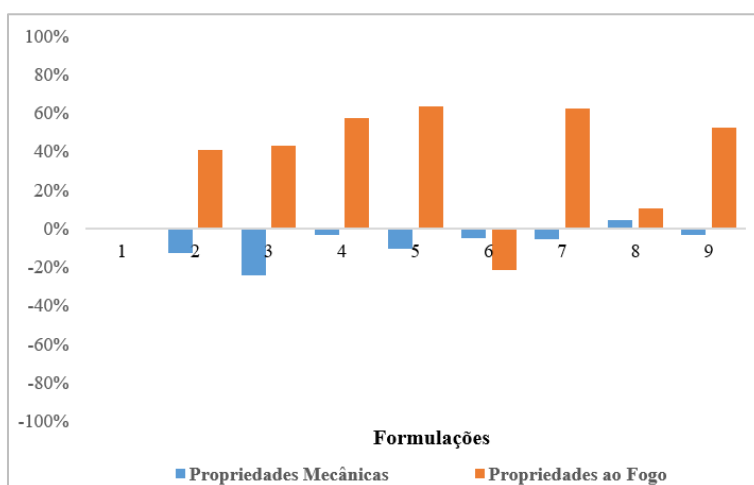


Figura 51 - Análise das propriedades genéricas das formulações com silano: 2º plano experimental de NC

Sistematizando a análise por influência de cada um dos fatores e por parâmetro de resposta, é possível inferir algumas tendências significativas no comportamento do material a aferir no próximo plano experimental.

#### 4.3.4.1. *Efeito dos fatores no comportamento ao fogo*

Relativamente ao efeito dos diferentes fatores no comportamento ao fogo das formulações produzidas no 2º plano experimental verifica-se que:

##### a) Efeito das adições (RC e óxidos):

Os melhores desempenhos, em termos de comportamento ao fogo no ensaio de pequena chama foram alcançados com a adição isolada de RC, ou a sua adição combinada com as diferentes nano ou submicropartículas, indiciando os potenciais efeitos sinérgicos entre os óxidos metálicos e os compostos

de fosfinatos (RC). A % de Ox e de RC, revelaram-se como os fatores mais influentes na generalidade dos parâmetros de resposta em análise.

A utilização de adições conduz a uma melhoria generalizada das propriedades ao fogo avaliadas pelo teste UL-94, quer por aumento do tempo de ignição quer por diminuição do tempo de combustão (T1) após retirada da chama. As formulações com adições conduziram, em média, a um aumento de 18% no tempo de ignição e a uma diminuição de 54% no tempo de combustão (com base em todas as formulações com adições sem e com silano). As melhorias foram mais notórias no caso das formulações sem silano do que nas formulações modificadas com silano.

Em termos de tempo de ignição, os maiores acréscimos foram observados para as formulações com RC e híbridas, independentemente da modificação ou não da matriz com silano.

Relativamente ao tempo de combustão após retirada da 1ª aplicação de chama, os melhores resultados foram obtidos pelas formulações com a adição híbrida de RC e nanoalumina (F5/FS5) ou adição isolada de RC (F7/FS7), com reduções do tempo de combustão da ordem de 99%, para as formulações sem silano, e respetivamente de 95% e 97% para as formulações com silano. Estas reduções significativas conduziram a que estas formulações obtivessem a classificação de V-1 no ensaio UL-94. As adições isoladas de RC em menor teor (F4/FS4), bem como as adições híbridas de RC também se destacaram relativamente a este parâmetro de resposta.

Os resultados obtidos pela ANOVA indicam, de forma geral, que a percentagem de RC constitui o fator com maior influência na variação das grandezas analisadas no ensaio UL-94.

#### b) Efeito do tempo de mistura por ultrassons:

O aumento do tempo de mistura com ultrassons conduz em geral a um pior comportamento em termos de comportamento global ao fogo. O mesmo é possível observar nos gráficos de resposta, nos quais de forma generalizada, evidenciam que os piores resultados estão associados à máxima duração da mistura com ultrassons (15'), quer para as formulações modificadas com silano quer para as não modificadas.

Com o aumento do tempo de mistura com ultrassons observou-se quer a “olho nú” quer nas SEM, uma maior quantidade de inclusão de bolhas de ar no compósito resultante. O aumento do teor de vazios poderá estar na origem da maior fragilização do material em termos do comportamento ao fogo, por criar “caminhos” para a propagação das chamas.

#### c) Efeito do agente acoplante de silano:

A modificação da matriz com silano conduz a desempenhos em termos do comportamento ao fogo ligeiramente inferiores quando comparados com os obtidos pelas formulações homólogas sem silano. Este efeito nefasto da incorporação do silano é mais notório no ‘tempo de combustão’ do que no ‘tempo de ignição’. Em média, as formulações com silano apresentam um tempo de ignição inferior em 6%, e um tempo de combustão superior em 27%, comparativamente às formulações sem silano. Uma única exceção

foi verificada para a formulação com RC (15%) e hidróxido de magnésio (5%), que obteve resultados melhores em ambos os parâmetros com a incorporação de silano.

#### 4.3.4.2. Efeito dos fatores no comportamento mecânico/físico

No que se refere ao efeito dos diferentes fatores no comportamento mecânico/físico das formulações produzidas no 2º plano experimental constata-se que:

a) Efeito das adições (RC e óxidos):

Verifica-se que o uso de adições, independentemente da sua natureza, (NP de alumina, NP de hidróxido de magnésio, sumicropartículas de sílica, ou RC à base de fosfinatos), conduz entre ligeiras a significantes reduções nas resistências à flexão e ao impacto, a ligeiras variações na dureza *Shore D*, e a uma melhoria generalizada da tenacidade dos micro e/ou nanocompósitos resultantes. Esta análise é confirmada pelas análises de variância ANOVA, as quais mostram claramente que os fatores com maior influência na variação das resistências mecânicas são a percentagem de RC (Fator C), e a percentagem e/ou tipo de óxidos (Fatores A e B).

Entre as formulações modificadas, mas sem silano, os melhores resultados em termos de resistência à flexão são obtidos com a adição isolada de sílica (F8), que obteve apenas uma redução de cerca de 8%, ou com as adições híbridas de RC com hidróxido de magnésio (F2), que originaram decréscimos de 14%, tendo em consideração a formulação de controlo sem silano (F1). Nas formulações carregadas com silano, a formulação com a adição isolada de sílica (FS8) é igualmente a que obteve melhores resultados (valores inferiores a 20% comparativamente com a formulação de controlo com silano -FS1); contudo, as restantes formulações obtiveram resultados com reduções mais significativas.

De forma semelhante ao sucedido à resistência à flexão, observaram-se reduções em termos globais da resistência ao impacto e, no caso das formulações não modificadas com silano, igualmente da dureza *Shore D*. Verificou-se que a formulação com nanoalumina isolada (F6) é que obteve de forma ponderada menores reduções destas grandezas (11%), comparativamente à formulação de controlo (F1).

Apenas em termos de módulo de elasticidade é que se verificaram melhorias com o uso de adições. As formulações com adições conduziram em média a um acréscimo de 27% para as formulações sem silano, e de 28% para as formulações com silano (comparativamente às formulações de controlo F1 e FS1). Os melhores resultados absolutos foram obtidos para as formulações com adições híbridas de RC com hidróxido de magnésio (F2 e F3) ou sílica (F9) sem silano.

Os resultados da ANOVA para a matriz sem e com silano também indicam que a ‘Percentagem de RC’ é o fator com mais influência na variação das propriedades analisadas (contribuindo em média com 46% para a variação global).

b) Efeito do tempo de mistura com ultrassons:

Com base somente nos resultados obtidos neste 2º plano, com exceção do eventual nefasto efeito do aumento de temperatura com o tempo de mistura com ultrassons nas misturas com RC e silano, não foi possível obter qualquer informação assertiva quanto ao efeito deste fator no comportamento mecânico dos nano e submicro compósitos. Contudo, através das imagens SEM, é possível afirmar que os maiores tempos de mistura promoveram uma maior dispersão das partículas no seio da resina, conduzindo em geral a reduções menos significativas nas propriedades mecânicas.

c) Efeito do agente acoplante de silano:

A modificação da matriz polimérica com silano conduz a um decréscimo generalizado de todos os parâmetros de resposta em análise, com exceção da dureza *Shore D* em que se observaram incrementos insignificantes da ordem de 1%. Em média, as resistências à flexão e ao impacto, e o módulo de elasticidade sofreram decréscimos de 11%, 15% e 30%, respetivamente (tendo como base de comparação as formulações homólogas sem silano).

Em cada uma das séries de formulações, com e sem silano, e relativamente a cada uma das respetivas formulações de controlo (F1 e FS1), os decréscimos nas resistências à flexão das formulações com adições são mais acentuados na série com silano do que na série sem silano (em cada uma das séries foram observados decréscimos médios de 36% e 30% respetivamente).

Os decréscimos observados nas resistências à flexão na série com silano são mais acentuados relativamente às formulações que incorporam RC, isoladamente ou em combinação com outras adições, o que pode indiciar uma eventual incompatibilidade entre o agente de silano e o RC. Somente as formulações com incorporação isolada de óxidos é que obtiveram reduções inferiores a 26% com a matriz modificada com silano (tendo em consideração a formulação F1). Efetivamente, os maiores decréscimos na resistência à flexão nas formulações com silano (comparativamente à formulação F1), ocorreram para as formulações em que intervém o RC e o máximo tempo de mistura com ultrassons (FS2, FS3 e FS7), tendo-se obtido reduções superiores a 45%. As elevadas temperaturas que as misturas atingem com tempos elevados de mistura com ultrassons, poderão ter potenciado a eventual disfuncionalidade do silano com o RC à base de fosfinatos.

#### 4.3.4.3. Conclusões parciais

Com base nos resultados obtidos através do ensaio de pequena chama todas as formulações podem possuir uma classe D a B. A adição de RC, isoladamente ou em combinação com micro/nano óxidos, acarreta melhorias significativas ao nível do comportamento ao fogo dos compósitos resultantes, independentemente da modificação da resina com agente acoplante de silano. Este efeito é mais notório no caso da adição isolada de RC (15%) ou em combinação com nanoalumina, conduzindo a uma classificação V-1 no ensaio UL-94 para as formulações resultantes (F5/FS5 e F7/FS7), indiciando mais uma vez um potencial efeito sinérgico entre estes dois componentes. Estas formulações com adição de RC, isoladamente ou em combinação com NP de alumina, não são as que apresentam melhores propriedades mecânicas, mas são as



que apresentam em termos gerais a melhor relação de compromisso entre o comportamento mecânico e o desempenho frente ao fogo.

A incorporação do agente acoplante de silano na matriz polimérica tem um efeito tendencialmente negativo nas propriedades mecânicas e nos tempos de extinção perante o fogo dos nanos e submicro compósitos resultantes; contudo, as resistências à flexão dos NC com nanoalumina, ou com adição híbrida de RC e nanoalumina, sofrem um acréscimo significativo com a inclusão do agente de silano, comparativamente às formulações homólogas sem silano, não mostrando indícios de incompatibilidade.

O aumento do tempo de mistura por ultrassons tende a melhorar as propriedades mecânicas em flexão, pelo menos dos nano e submicro compósitos com adição isolada de RC ou de alumina, promovendo uma maior dispersão das partículas. Contudo, atentando aos resultados das análises SEM, existem fortes indícios que o aumento da temperatura que ocorre para os maiores tempos de mistura por ultrassons promove a geração de vazios nos aglomerados formados de RC, principalmente aquando a presença mútua do RC e do agente acoplante de silano, indiciando a existência de possíveis incompatibilidades entre estes dois agentes a elevadas temperaturas.

Tendo em consideração estes factos, nos próximos passos do processo de otimização, a temperatura da mistura final deverá ser controlada durante aplicação de ultrassons, principalmente quando se utilizam o RC e o silano simultaneamente.

## **4.4. 3º Plano experimental**

No seguimento dos resultados obtidos nos planos anteriores, em que globalmente se apurou que as formulações com RC ou adição combinada de RC e nanalumina são as mais promissoras em termos duma relação de compromisso entre propriedades mecânicas e ao fogo, optou-se neste último plano por analisar mais em detalhe estas formulações, explorando o potencial efeito sinérgico entre o RC à base de fosfinatos e a nanoalumina. Outro aspeto que contribui para esta decisão foi a boa compatibilização observada entre a alumina e o agente de silano, o que será uma mais-valia nas formulações de argamassas em que se pretende utilizar o agente de silano com vista a uma melhoria da adesão dos agregados à matriz polimérica.

### **4.4.1. Ensaios de caracterização do comportamento ao fogo**

A caracterização das propriedades ao fogo foi efetuada por intermédio de ensaios no cone calorimétrico de acordo com o método descrito na norma ISO 5660-1 (2002).

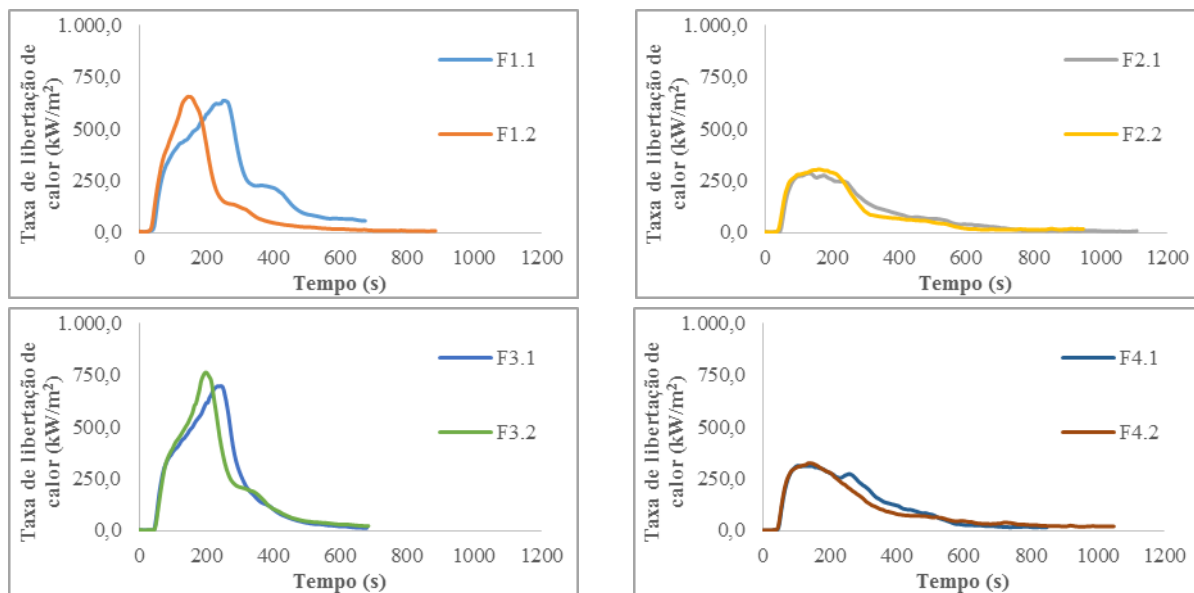
Sumarizam-se os resultados obtidos nos ensaios de cone calorimétrico (Tabela 46) em termos de perda total de massa (PM), tempo de ignição (TIg), área específica de extinção (AEE), taxas de libertação de monóxido (TLCO) e dióxido de carbono (TLCO<sub>2</sub>), calor específico de combustão (CEC), libertação total de calor (LTC), e taxas de libertação de calor (valores médios-  $TLC_{Méd}$  e valores máximos- $TLC_{Máx}$ ).

Para cada uma das formulações, apresentam-se os resultados individuais e os que resultam da média obtida nos dois provetes ensaiados.

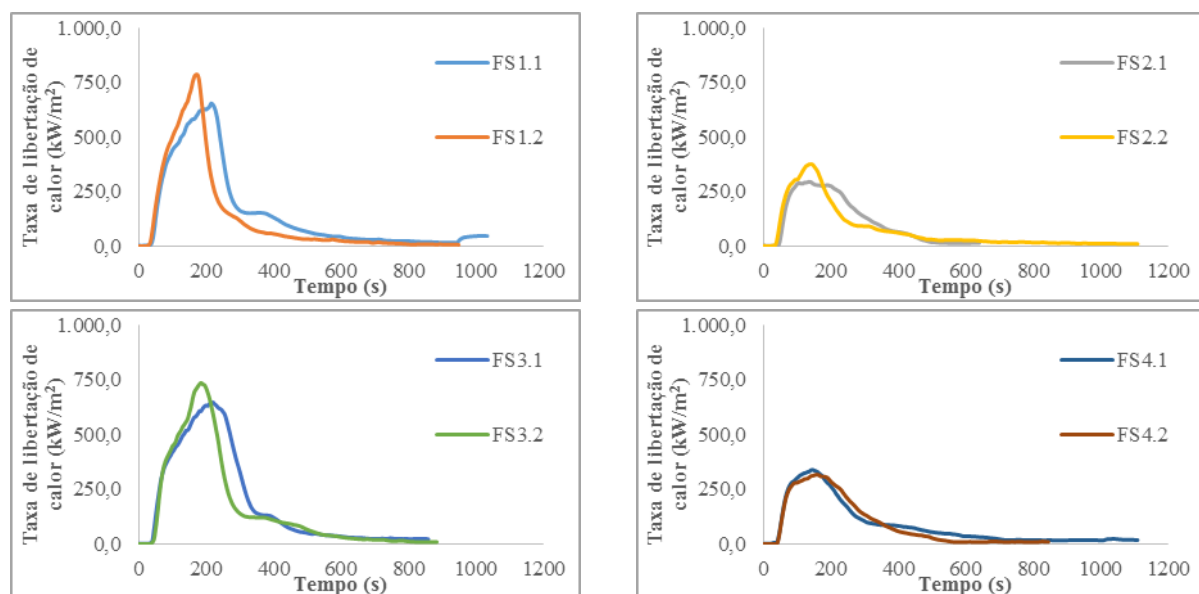
**Tabela 46 - Resultados dos ensaios de cone calorimétrico das formulações sem e com silano: 3º plano experimental de NC**

Amostra	F1 AI0-0-60			F2 AI0-15-60			F3 AI2,5-0-60			F4 AI2,5-15-60		
	1	2	Média	1	2	Média	1	2	Média	1	2	Média
PM (%)	99,37	99,24	99,30	86,11	87,67	86,89	98,38	79,21	88,79	84,39	87,67	86,03
TIg (s)	37,00	36,00	36,50	41,00	39,00	40,00	44,00	41,00	42,50	41,00	39,00	40,00
AEE (m <sup>2</sup> /kg)	699,49	631,72	665,61	616,01	561,32	588,67	658,05	823,59	740,82	753,53	534,57	644,05
TLCO (kg/kg)	0,05	0,07	0,06	0,26	0,19	0,23	0,09	0,07	0,08	0,21	0,21	0,21
TLCO <sub>2</sub> (kg/kg)	1,43	1,84	1,63	1,03	0,81	0,92	1,42	1,57	1,50	1,09	0,99	1,04
CEC (MJ/kg)	23,75	22,24	23,00	15,45	14,69	15,07	19,33	19,05	19,19	20,21	18,28	19,25
LTC (MJ/m <sup>2</sup> )	165,97	110,37	138,17	90,64	84,52	87,58	146,66	111,16	128,91	102,77	99,95	101,36
TLC <sub>Méd</sub> (kW/m <sup>2</sup> )	286,34	202,51	244,43	83,91	91,39	87,65	227,39	421,33	324,36	126,13	98,05	112,09
TLC <sub>Máx</sub> (kW/m <sup>2</sup> )	637,50	655,90	646,70	286,18	306,24	296,21	698,59	764,17	731,38	313,80	325,52	319,66
Amostra	FS1 AI0-0-60-S			FS2 AI0-15-60-S			FS3 AI2,5-0-60-S			FS4 AI2,5-15-60-S		
	1	2	Média	1	2	Média	1	2	Média	1	2	Média
PM (%)	99,86	99,42	99,64	88,95	85,78	87,36	97,22	96,67	96,95	97,29	85,36	91,33
TIg (s)	33,00	32,00	32,50	36,00	40,00	38,00	39,00	38,00	38,50	31,00	37,00	34,00
AEE (m <sup>2</sup> /kg)	481,34	705,54	593,44	481,54	496,23	488,89	551,12	593,86	572,49	426,01	578,79	502,40
TLCO (kg/kg)	0,11	0,19	0,15	0,29	0,19	0,24	0,14	0,09	0,11	0,19	0,21	0,20
TLCO <sub>2</sub> (kg/kg)	1,55	1,50	1,53	0,93	0,94	0,94	1,27	1,32	1,29	0,83	0,88	0,86
CEC (MJ/kg)	22,82	20,04	21,43	18,60	16,21	17,40	21,51	18,54	20,02	17,22	13,24	15,23
LTC (MJ/m <sup>2</sup> )	152,37	125,67	139,02	81,42	74,94	78,18	161,53	145,64	153,58	94,54	80,48	87,51
TLC <sub>Méd</sub> (kW/m <sup>2</sup> )	165,62	134,43	150,02	73,70	123,89	98,80	192,40	169,50	180,95	78,17	98,17	88,17
TLC <sub>Máx</sub> (kW/m <sup>2</sup> )	655,84	787,93	721,88	377,04	296,16	336,60	648,97	737,89	693,43	339,52	317,79	328,65

Nas Figuras 52 e 53 são apresentados os gráficos da taxa de libertação de calor ao longo do ensaio referentes aos provetes ensaiados das formulações sem e com silano. Os restantes gráficos referentes às outras grandezas analisadas neste plano experimental encontram-se no Anexo I.

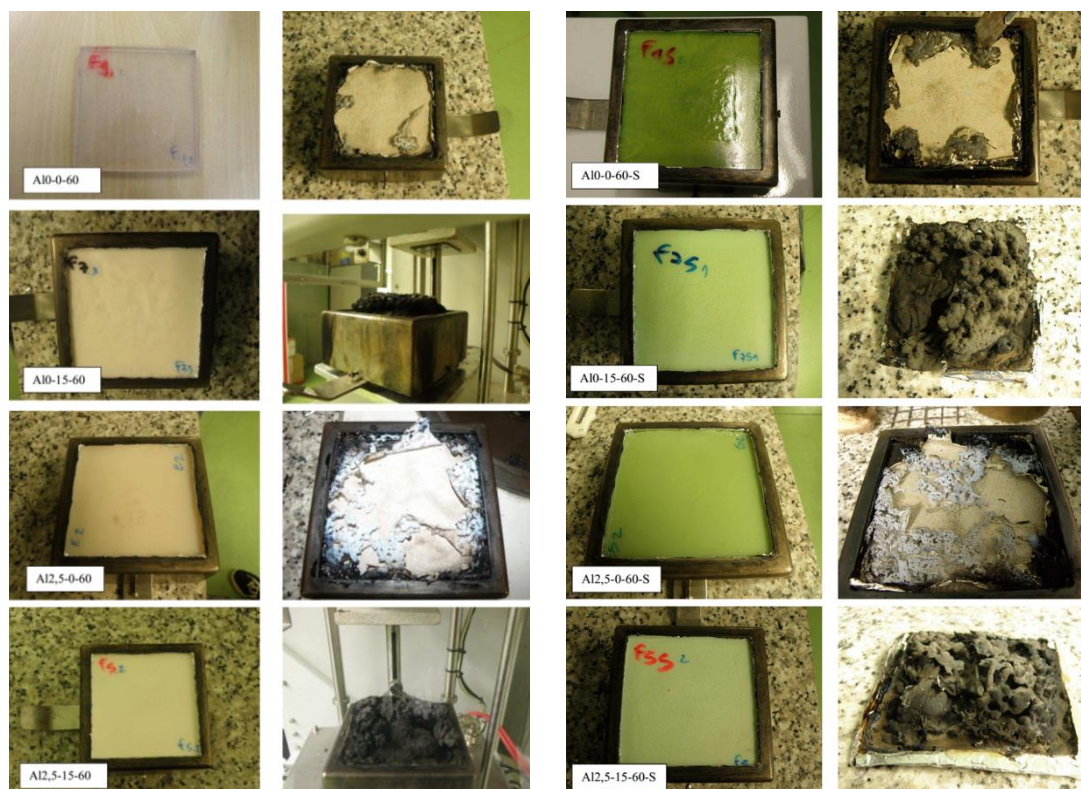


**Figura 52 - Variação da taxa de libertação de calor no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: 3º plano experimental de NC**



**Figura 53 - Variação da taxa de libertação de calor no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: 3º plano experimental de NC**

Através da Figura 54 pode observar-se a destruição do material que ocorreu durante o ensaio de cone calorimétrico às formulações sem e com o agente ativo de silano deste plano experimental.



**Figura 54 - Provetes das diferentes formulações sem e com silano, antes e após o ensaio de cone calorimétrico: 3º plano experimental de NC**

Os resultados das análises de variância relativas aos ensaios de cone calorimétrico encontram-se sumariados nas Tabelas 47 e 48. Para um nível de significância de 5%, o valor crítico de F-teste foi de 6,61 para os ensaios de cone calorimétrico (2 provetes por ensaio).

**Tabela 47 - Resultados da ANOVA para o ensaio de cone calorimétrico relativo às formulações sem silano: 3º plano experimental de NC**

Fatores		GL	SQ	DMQ	F <sub>T</sub>	P (%)	Fatores		GL	SQ	DMQ	F <sub>T</sub>	P (%)
PM (%)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	115,21	115,21	2,26	15,42	Tlg (s)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,50	0,50	0,09	*
	B: %RC	1	46,58	46,58	0,91	*		B: %RC	1	18,00	18,00	3,33	27,69
	Erro	5	254,87	50,97	-	-		Erro	5	27,00	5,40	-	-
	Total	7	416,66	-	-	-		Total	7	45,50	-	-	-
AEE (m <sup>2</sup> /kg)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	15089,19	15089,19	1,51	7,80	TLCO (kg/kg)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,04	0,04	85,03	92,14
	B: %RC	1	196,71	196,71	0,02	*		B: %RC	1	0,00	0,00	1,17	*
	Erro	5	49993,12	9998,62	-	-		Erro	5	0,00	0,00	-	-
	Total	7	65279,02	-	-	-		Total	7	0,05	-	-	-
TLCO <sub>2</sub> (kg/kg)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,69	0,69	27,96	78,64	CEC (MJ/kg)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	30,98	30,98	45,50	45,72
	B: %RC	1	0,03	0,03	1,32	*		B: %RC	1	31,89	31,89	46,85	47,09
	Erro	5	0,12	0,02	-	-		Erro	5	3,40	0,68	-	-
	Total	7	0,84	-	-	-		Total	7	66,27	-	-	-
LTC (MJ/m <sup>2</sup> )	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	3052,87	3052,87	6,91	47,25	TLC <sub>Mel</sub> (kW/m <sup>2</sup> )	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	68098,42	68098,42	12,08	63,85
	B: %RC	1	265,28	265,28	0,60	*		B: %RC	1	1539,77	1539,77	0,27	*
	Erro	5	2208,40	441,68	-	-		Erro	5	28190,23	5638,05	-	-
	Total	7	5526,55	-	-	-		Total	7	97828,41	-	-	-
TLC <sub>Máx</sub> (kW/m <sup>2</sup> )	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	290483,44	290483,44	172,16	96,01							
	B: %RC	1	1875,03	1875,03	1,11	*							
	Erro	5	8436,22	1687,24	-	-							
	Total	7	300794,69	-	-	-							

**Nota:** \* A hipótese nula não foi rejeitada para um nível de significância de 5% ( $F_T < F_{Crítico}$ ).

**Tabela 48 - Resultados da ANOVA para o ensaio de cone calorimétrico relativo às formulações com silano: 3º plano experimental de NC**

	Fatores	GL	SQ	DMQ	F <sub>T</sub>	P (%)		Fatores	GL	SQ	DMQ	F <sub>T</sub>	P (%)
PM (%)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	160,22	160,22	10,37	55,76	Tlg (s)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,50	0,50	0,09	*
	B: %RC	1	22,14	22,14	1,43	*		B: %RC	1	50,00	50,00	8,62	55,60
	Erro	5	77,27	15,45	-	-		Erro	5	29,00	5,80	-	-
	Total	7	259,63	-	-	-		Total	7	79,50	-	-	-
AEE (m <sup>2</sup> /kg)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	15251,53	15251,53	2,01	14,30	TlCO (kg/kg)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,02	0,02	6,27	46,74
	B: %RC	1	593,75	593,75	0,08	*		B: %RC	1	0,00	0,00	0,00	*
	Erro	5	37852,14	7570,43	-	-		Erro	5	0,01	0,00	-	-
	Total	7	53697,42	-	-	-		Total	7	0,03	-	-	-
TlCO <sub>2</sub> (kg/kg)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,52	0,52	49,67	87,22	CEC (MJ/kg)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	38,89	38,89	7,63	52,26
	B: %RC	1	0,01	0,01	1,13	*		B: %RC	1	0,29	0,29	0,06	*
	Erro	5	0,05	0,01	-	-		Erro	5	25,48	5,10	-	-
	Total	7	0,59	-	-	-		Total	7	64,66	-	-	-
LTC (MJ/m <sup>2</sup> )	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	8053,41	8053,41	45,36	87,95	TlC <sub>Mel</sub> (kW/m <sup>2</sup> )	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	10369,04	10369,04	21,48	72,44
	B: %RC	1	13,71	13,71	0,08	*		B: %RC	1	863,45	863,45	1,79	*
	Erro	5	887,79	177,56	-	-		Erro	5	2414,16	482,83	-	-
	Total	7	8954,90	-	-	-		Total	7	13646,64	-	-	-
TlC <sub>Máx</sub> (kW/m <sup>2</sup> )	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	281293,58	281293,58	83,49	93,15							
	B: %RC	1	210,20	210,20	0,06	*							
	Erro	5	16845,86	3369,17	-	-							
	Total	7	298349,63	-	-	-							

**Nota:** \* A hipótese nula não foi rejeitada para um nível de significância de 5% ( $F_T < F_{Crítico}$ ).

Os gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta obtidos em cada um dos ensaios realizados encontram-se ilustrados nas Figuras 55 e 56.

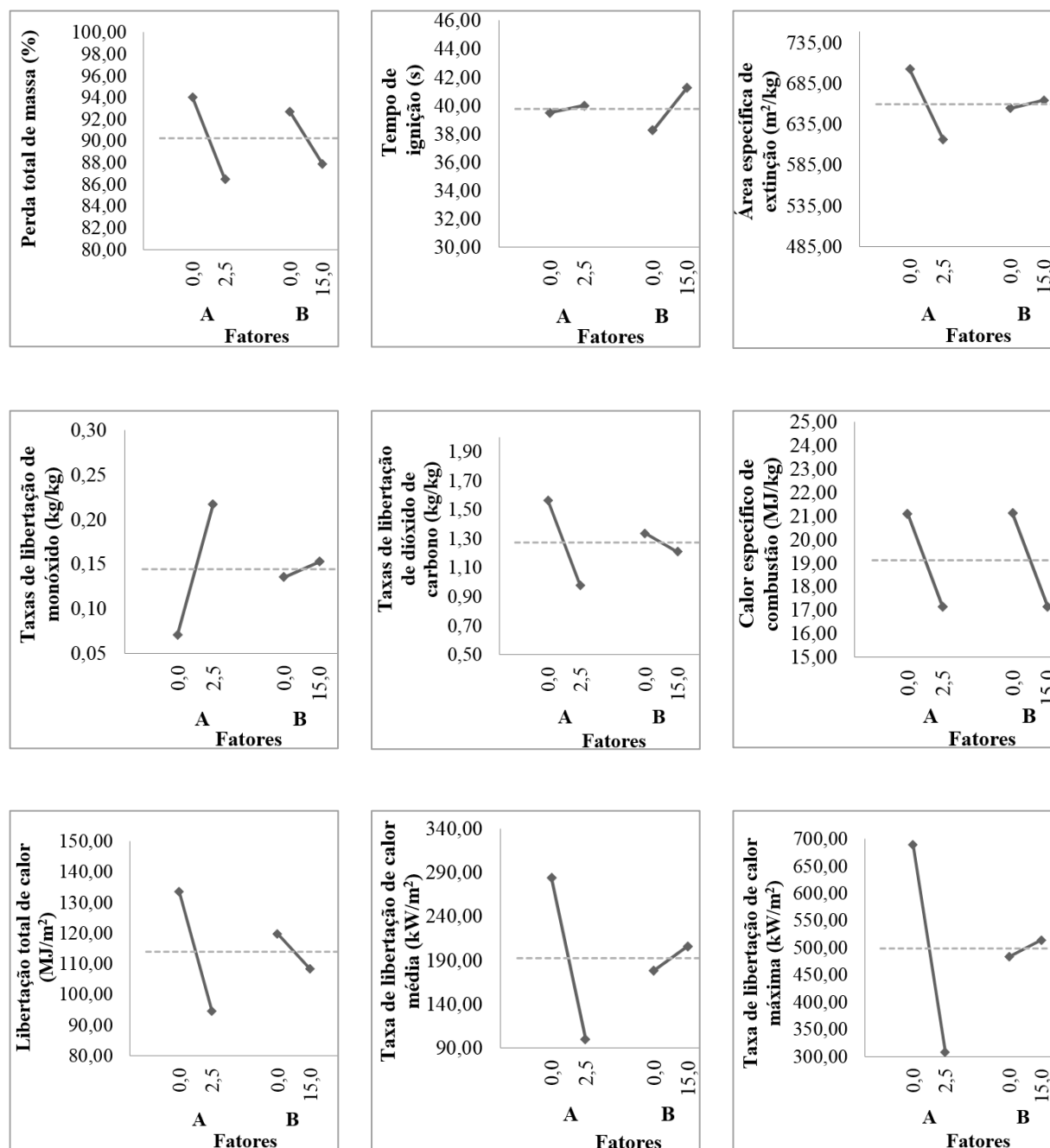


Figura 55 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta do ensaio de cone calorimétrico (formulações sem silano): 3º plano experimental de NC

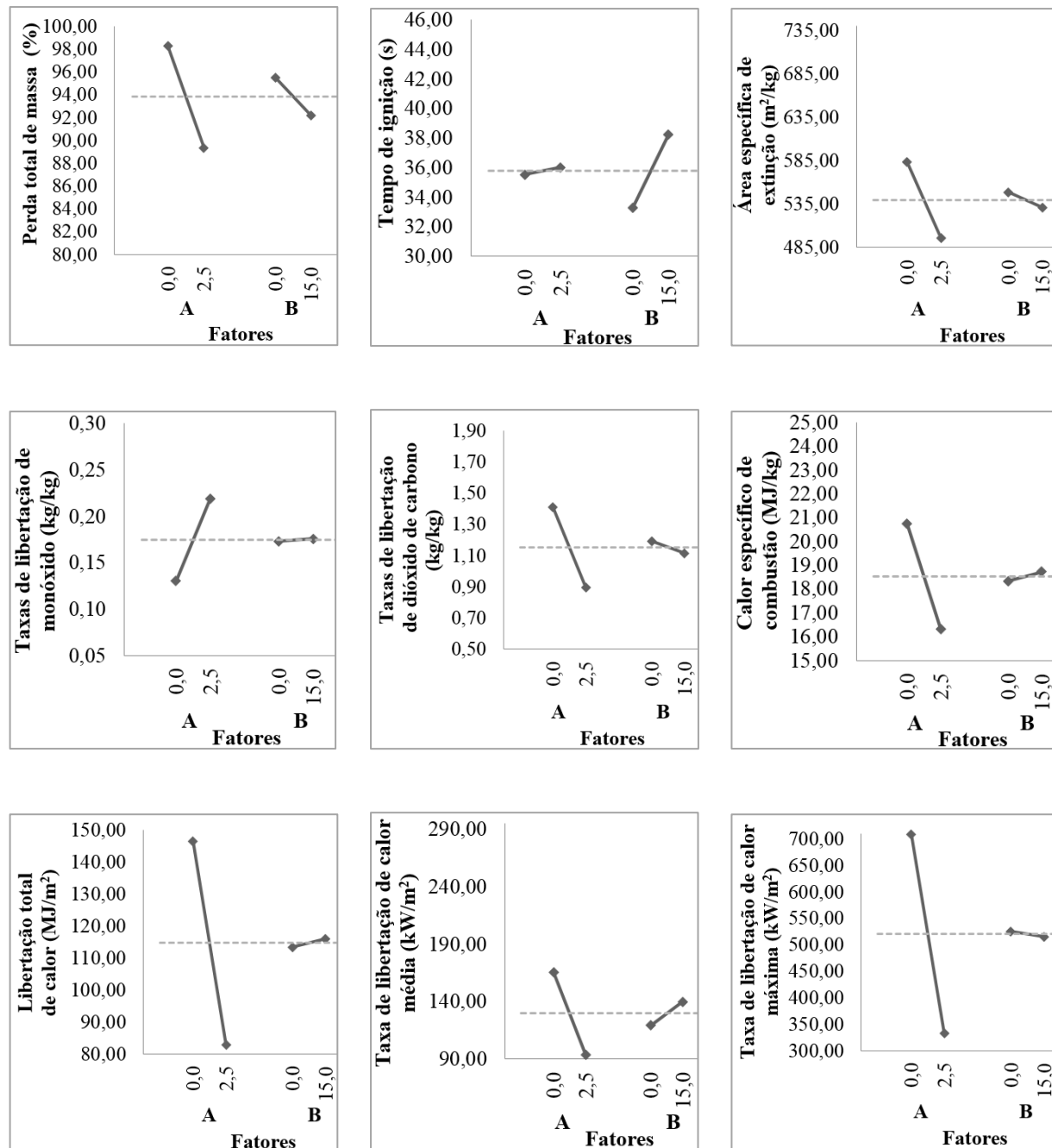


Figura 56 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta do ensaio de cone calorimétrico (formulações com silano): 3º plano experimental de NC

#### 4.4.2. Ensaios de caracterização mecânica/física

De forma similar aos planos experimentais anteriores, no 3º plano experimental foram realizados os seguintes ensaios mecânicos e físicos: resistência à flexão (ISO 14125: 1998), dureza *Shore D* (ISO 868: 2003) e resistência ao impacto *Charpy* (ISO 179: 1982).

No ensaio de flexão, usou-se uma velocidade de  $2,0 \text{ mm.min}^{-1}$  e um vão de 74 mm. Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos/físicos encontram-se apresentados na Tabela 49.

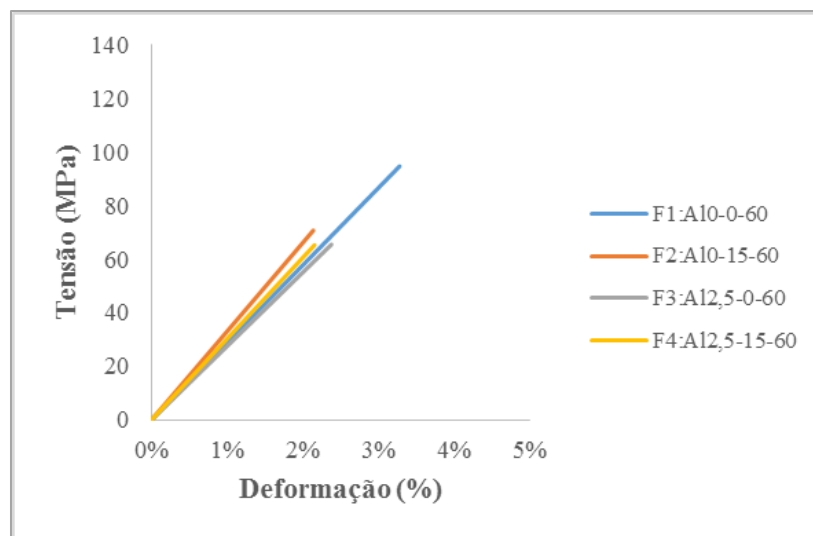
**Tabela 49 - Resultados dos ensaios mecânicos/físicos: 3º plano experimental de NC**

Formulação	Denominação	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	Resistência ao impacto ( $\text{kJ/m}^2$ )	Dureza Shore D
<b>F1</b>	A10-0-60	$94,63 \pm 9,33$	$3,22 \pm 0,38$	$5,69 \pm 2,34$	$89,60 \pm 0,55$
<b>F2</b>	A10-15-60	$70,70 \pm 2,45$	$4,00 \pm 0,09$	$3,28 \pm 0,53$	$86,40 \pm 0,55$
<b>F3</b>	A12,5-0-60	$65,45 \pm 6,29$	$2,85 \pm 0,07$	$3,73 \pm 1,20$	$89,80 \pm 0,45$
<b>F4</b>	A12,5-15-60	$65,24 \pm 2,91$	$3,45 \pm 0,31$	$3,48 \pm 0,18$	$84,80 \pm 1,64$
<b>FS1</b>	A10-0-60-S	$123,01 \pm 4,65$	$3,24 \pm 0,14$	$6,96 \pm 3,09$	$87,80 \pm 0,84$
<b>FS2</b>	A10-15-60-S	$71,29 \pm 3,45$	$3,76 \pm 0,27$	$3,38 \pm 0,42$	$83,00 \pm 1,00$
<b>FS3</b>	A12,5-0-60-S	$66,98 \pm 7,41$	$3,14 \pm 0,16$	$1,76 \pm 0,49$	$89,60 \pm 0,55$
<b>FS4</b>	A12,5-15-60-S	$56,49 \pm 5,84$	$3,01 \pm 0,56$	$2,64 \pm 0,30$	$82,00 \pm 1,22$

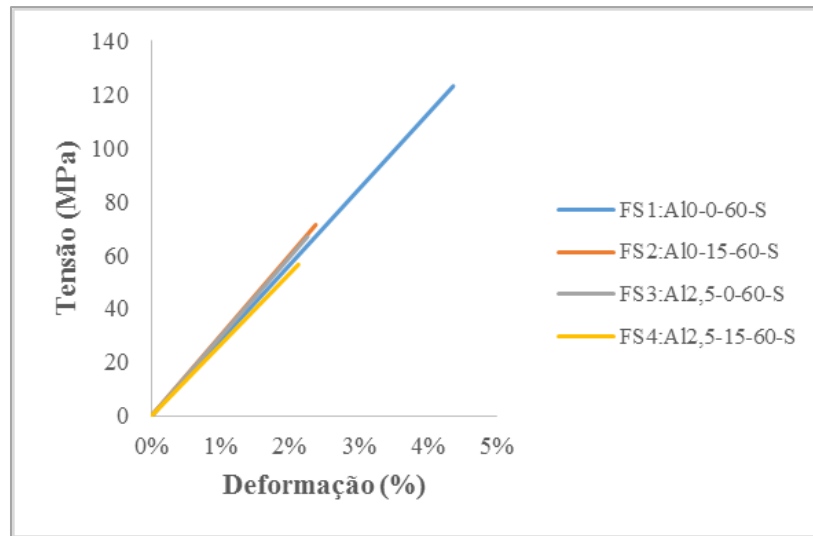
Nas Figuras 57 e 58 exibem-se os gráficos tensão/deformação médios obtidos no ensaio de flexão para as formulações produzidas sem e com silano.

Os resultados das análises de variância relativas aos ensaios mecânicos/físicos encontram-se sumariados na Tabela 50.

Para um nível de significância de 5%, o valor crítico de F-teste foi de 4,45 para os ensaios e mecânicos/físicos (5 provetes por ensaio).



**Figura 57 - Gráficos tensão/deformação médios obtidos nos ensaios de flexão das formulações sem silano: 3º plano experimental de NC**



**Figura 58 - Gráficos tensão/deformação médios obtidos nos ensaios de flexão das formulações com silano: 3º plano experimental de NC**

**Tabela 50 - Resultados da ANOVA para os ensaios mecânicos/físicos relativo às formulações com e sem silano: 3º plano experimental de NC**

Grandeza	Fatores	Formulações sem silano					Formulações com silano				
		GL	SQ	DMQ	F <sub>T</sub>	P (%)	GL	SQ	DMQ	F <sub>T</sub>	P (%)
Resistência à flexão (MPa)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1500,54	1500,54	20,12	40,78	1	6271,46	6271,46	40,79	44,58
	B: %RC	1	727,97	727,97	9,76	18,69	1	4836,42	4836,42	31,45	34,13
	Erro	17	1268,02	74,59	-	-	17	2613,91	153,76	-	-
	Total	19	3496,53	-	-	-	19	13721,78	-	-	-
Módulo de elasticidade (GPa)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1,05	1,05	17,06	22,17	1	0,90	0,90	6,77	22,82
	B: %RC	1	2,37	2,37	38,38	51,60	1	0,20	0,20	1,53	*
	Erro	17	1,05	0,06	-	-	17	2,26	0,13	-	-
	Total	19	4,47	-	-	-	19	3,36	-	-	-
Resistência ao impacto (kJ/m <sup>2</sup> )	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	3,83	3,83	1,88	*	1	44,00	44,00	11,48	33,96
	B: %RC	1	8,82	8,82	4,34	14,37	1	9,11	9,11	2,38	4,46
	Erro	17	34,60	2,04	-	-	17	65,17	3,83	-	-
	Total	19	47,26	-	-	-	19	118,29	-	-	-
Dureza Shore D	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2,45	2,45	2,31	*	1	0,80	0,80	0,57	*
	B: %RC	1	84,05	84,05	79,16	79,38	1	192,20	192,20	137,29	88,01
	Erro	17	18,05	1,06	-	-	17	23,80	1,40	-	-
	Total	19	104,55	-	-	-	19	216,80	-	-	-

**Nota:** \*A hipótese nula não foi rejeitada para um nível de significância de 5% ( $F_T < F_{\text{Crítico}}$ )

Os gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta obtidos em cada um dos ensaios realizados encontram-se ilustrados nas Figuras 59 e 60, respectivamente para as formulações sem e com silano.



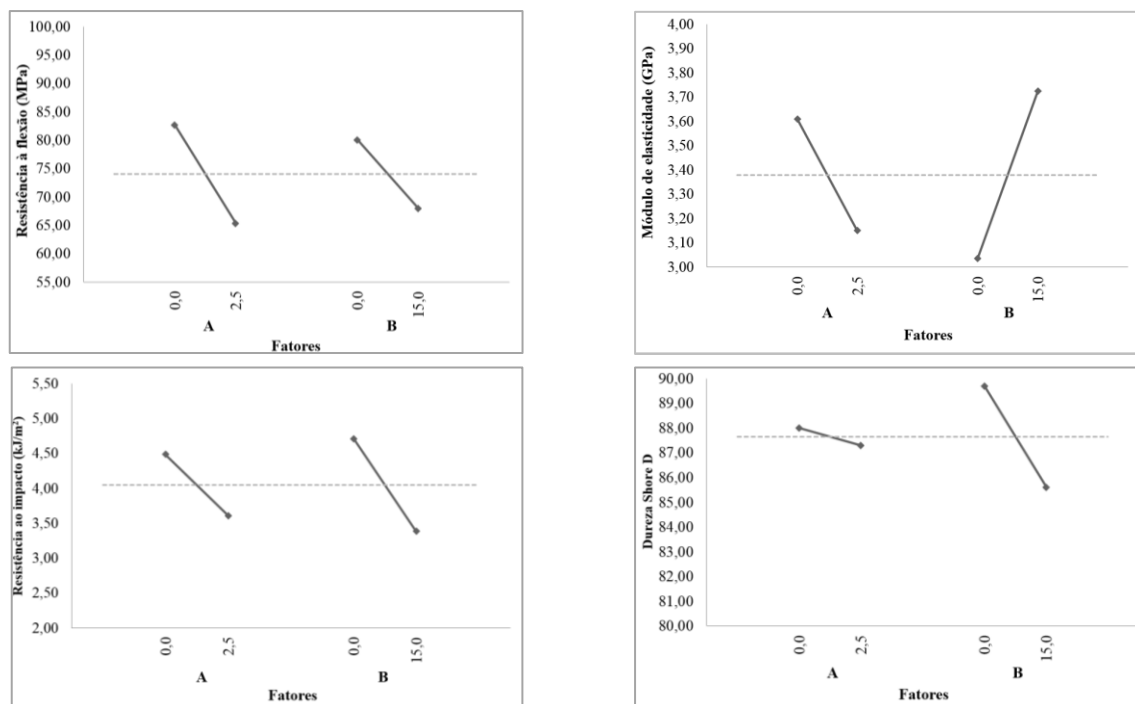


Figura 59 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta dos ensaios mecânicos/físicos (formulações sem silano): 3º plano experimental de NC

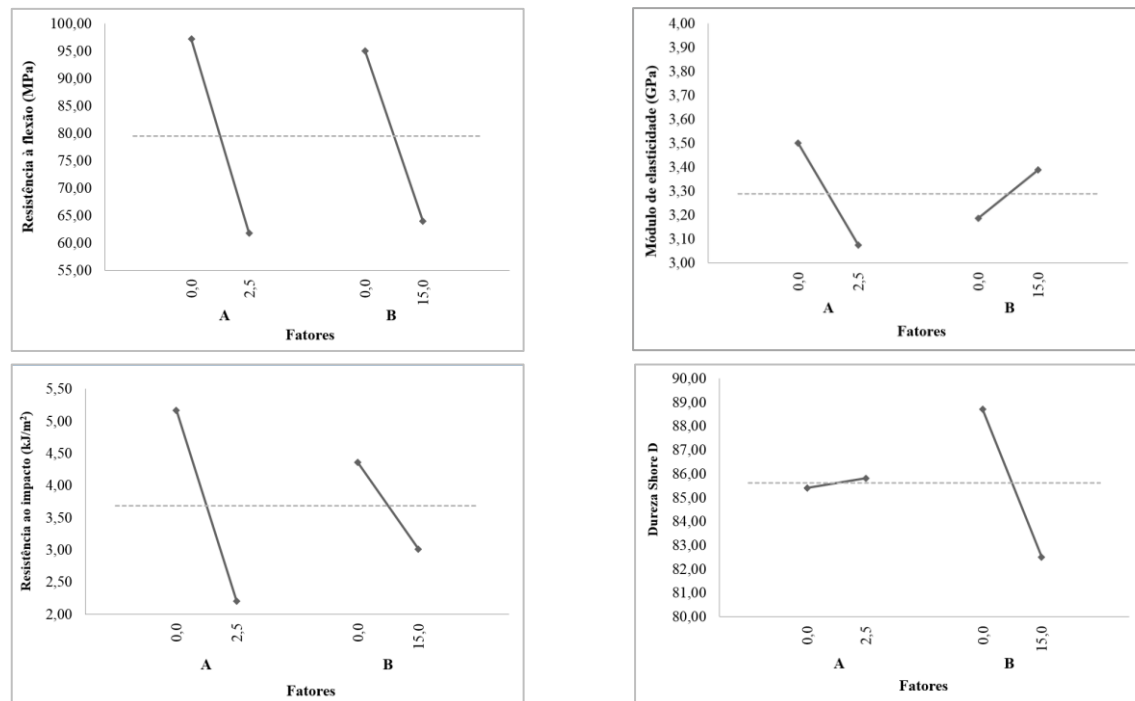
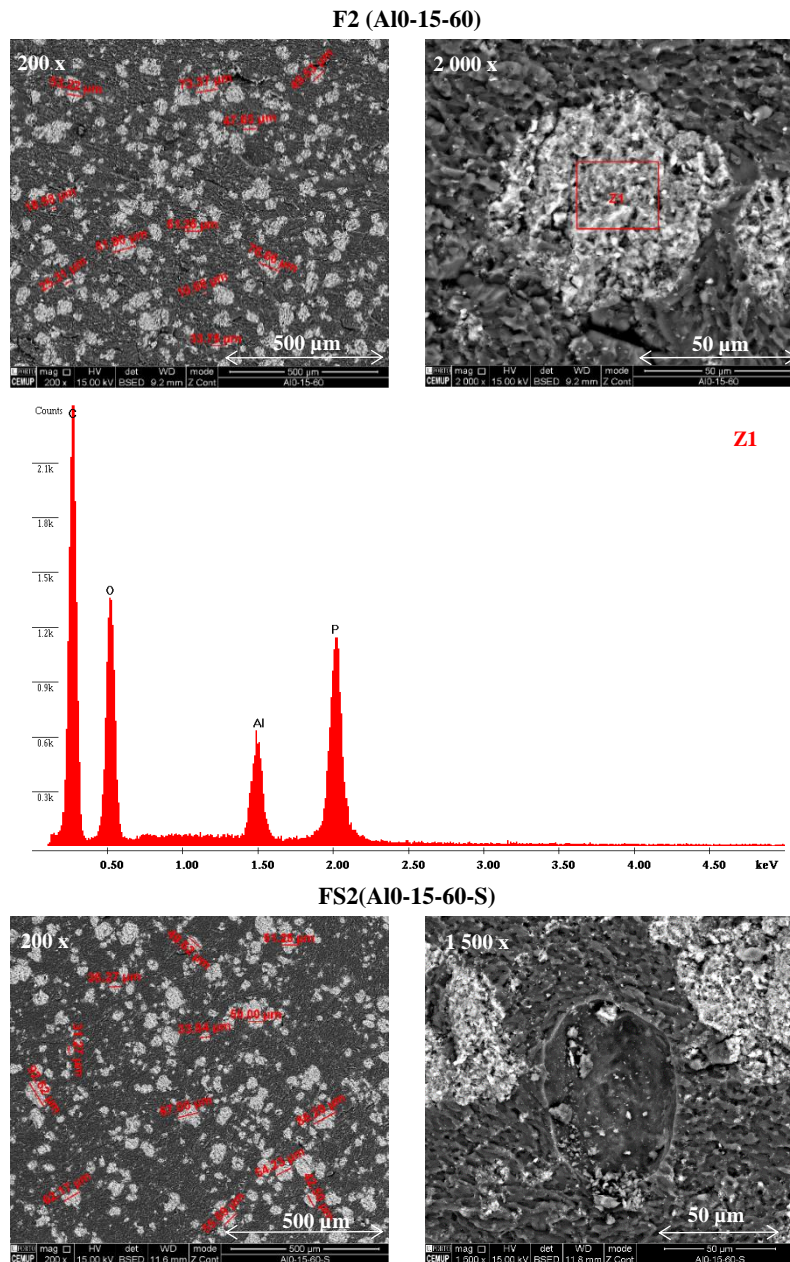


Figura 60 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta dos ensaios mecânicos/físicos (formulações com silano): 3º plano experimental de NC

### 4.4.3. Análise morfológica

Nesta fase foram analisadas todas as formulações, com a exceção das que não possuíam nenhuma carga (formulações de controlo). Também foram analisados alguns dos resíduos (camadas intumescentes e cinzas) resultantes do ensaio de cone calorimétrico.

Primeiramente foi analisada a amostra que possuía apenas o RC sem e com silano (F2 e FS2), cujos resultados das análises SEM/EDS podem ser observados na Figura 61.

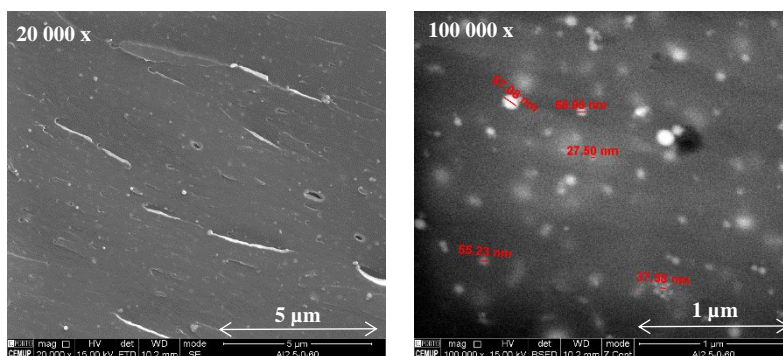


**Figura 61 - SEM e EDS numa amostra da formulação F2 (A10-15-60) e da FS2(A10-15-60-S): 3º plano experimental de NC**

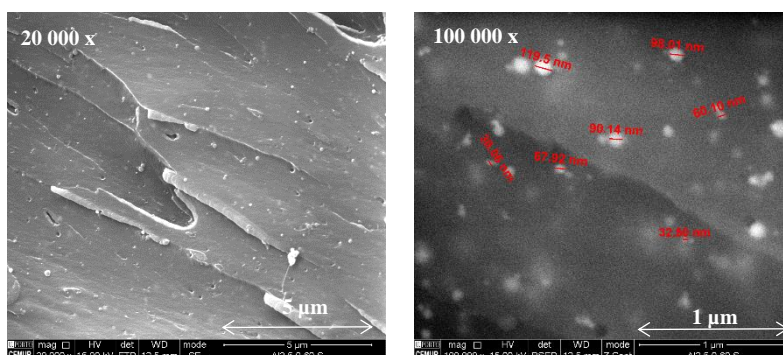
Verifica-se que nas formulações com RC, o silano e o tempo de mistura não conseguiram dispersar de forma eficiente adição utilizada (Figura 61), constatando-se a existência de alguns aglomerados com dimensões próximas dos 100  $\mu\text{m}$ . Contudo, o processo de controlo da temperatura da mistura durante a aplicação de ultrassons, através de imersão em tina de gelo, foi aparentemente eficiente em termos de evitar a formação de vazios no interior dos aglomerados de RC. Constata-se também que o RC possui na sua constituição, além do fósforo, alumínio, como já se tinha verificado nas EDS anteriores em que apenas se analisaram formulações com esta adição.

As SEM de amostras das formulações com adição isolada de nanoalumina F3 e FS3, sem silano e com silano, encontram-se na Figura 62.

**F3:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0-60**



**FS3: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0-60-S**



**Figura 62 - SEM de amostras das formulações F3 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0-60) e FS3 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0-60-S): 3º plano experimental de NC**

De forma similar às formulações com RC, observa-se que nas formulações com nanoalumina, o silano e o tempo de mistura também não conseguiram dispersar de forma eficiente a adição utilizada, constatando-se a existência de alguns aglomerados com dimensões da ordem de 100 nm.

Finalmente, nas Figuras 63 e 64 apresentam-se as análises de SEM e EDS realizadas às amostras das formulações com adição combinada de RC e nanoalumina, F4 e FS4.

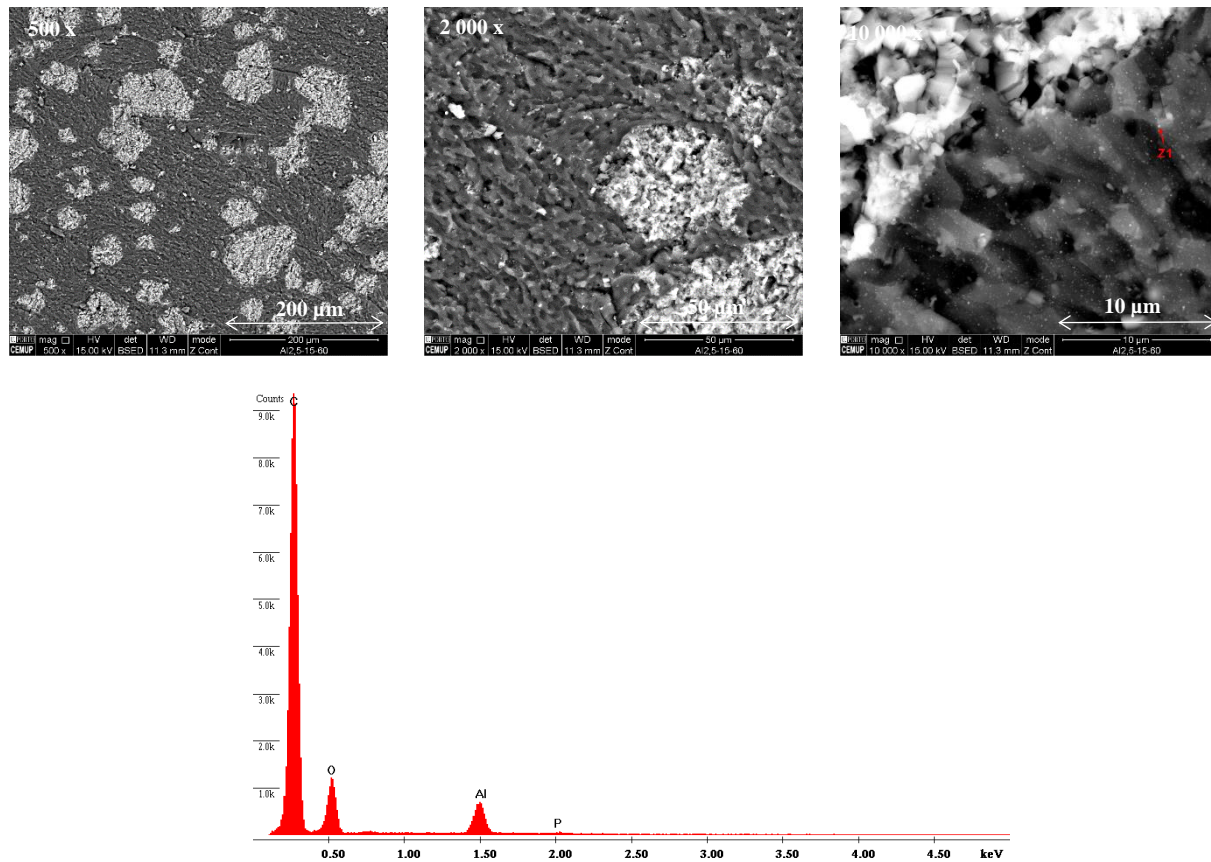


Figura 63 - SEM e EDS duma amostra da formulação F4 (Al<sub>2</sub>S-15-60): 3º plano experimental de NC

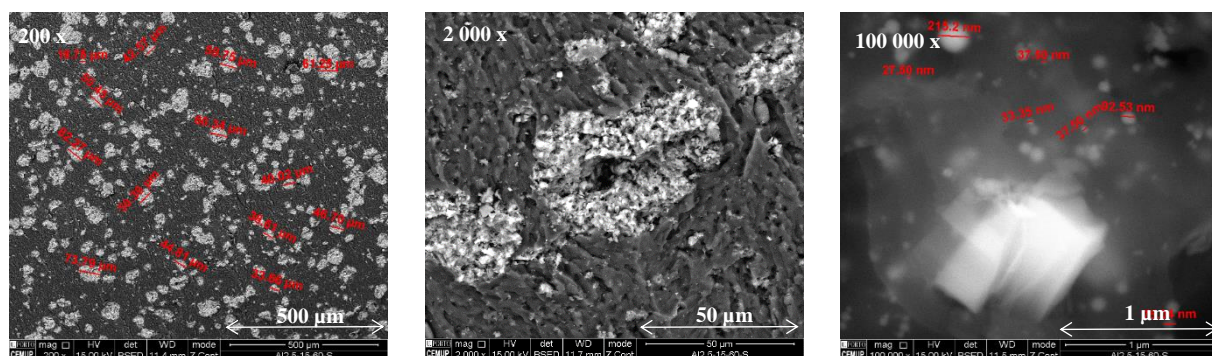
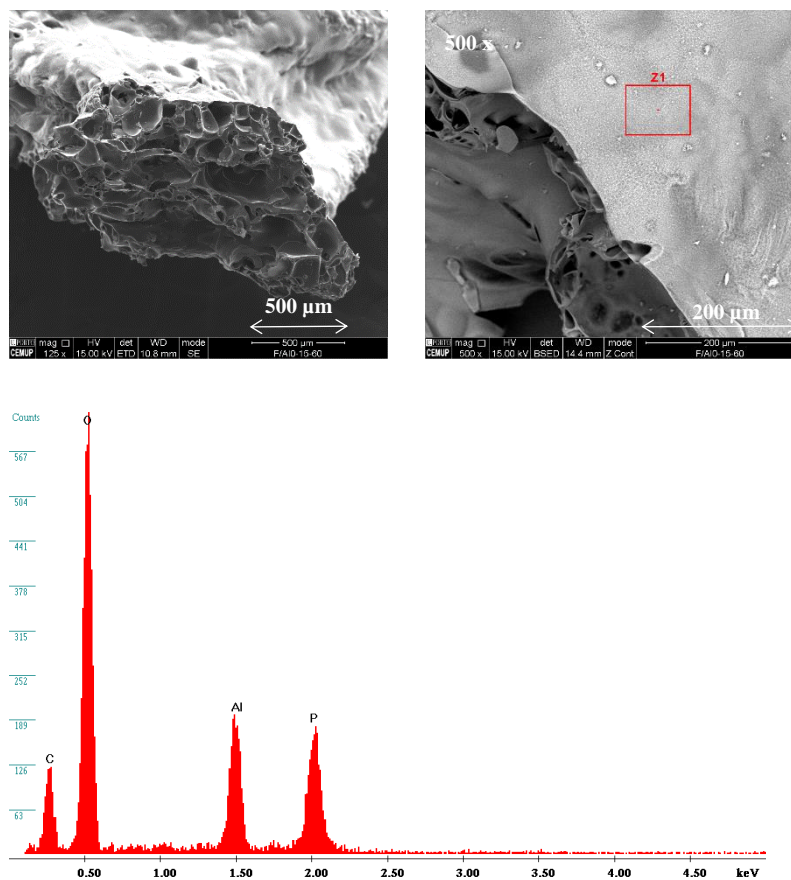


Figura 64 - SEM duma amostra da formulação FS4 (Al<sub>2</sub>S-15-60-S): 3º plano experimental de NC



Apesar destas formulações com adição híbrida apresentarem igualmente alguns aglomerados de RC e nanoalumina, evidenciando mais uma vez que dispersão não foi totalmente conseguida, os aglomerados de RC são de menores dimensões ( $\leq 75 \mu\text{m}$ ) e verifica-se a existência de NP isoladas na matriz que não se agregaram.

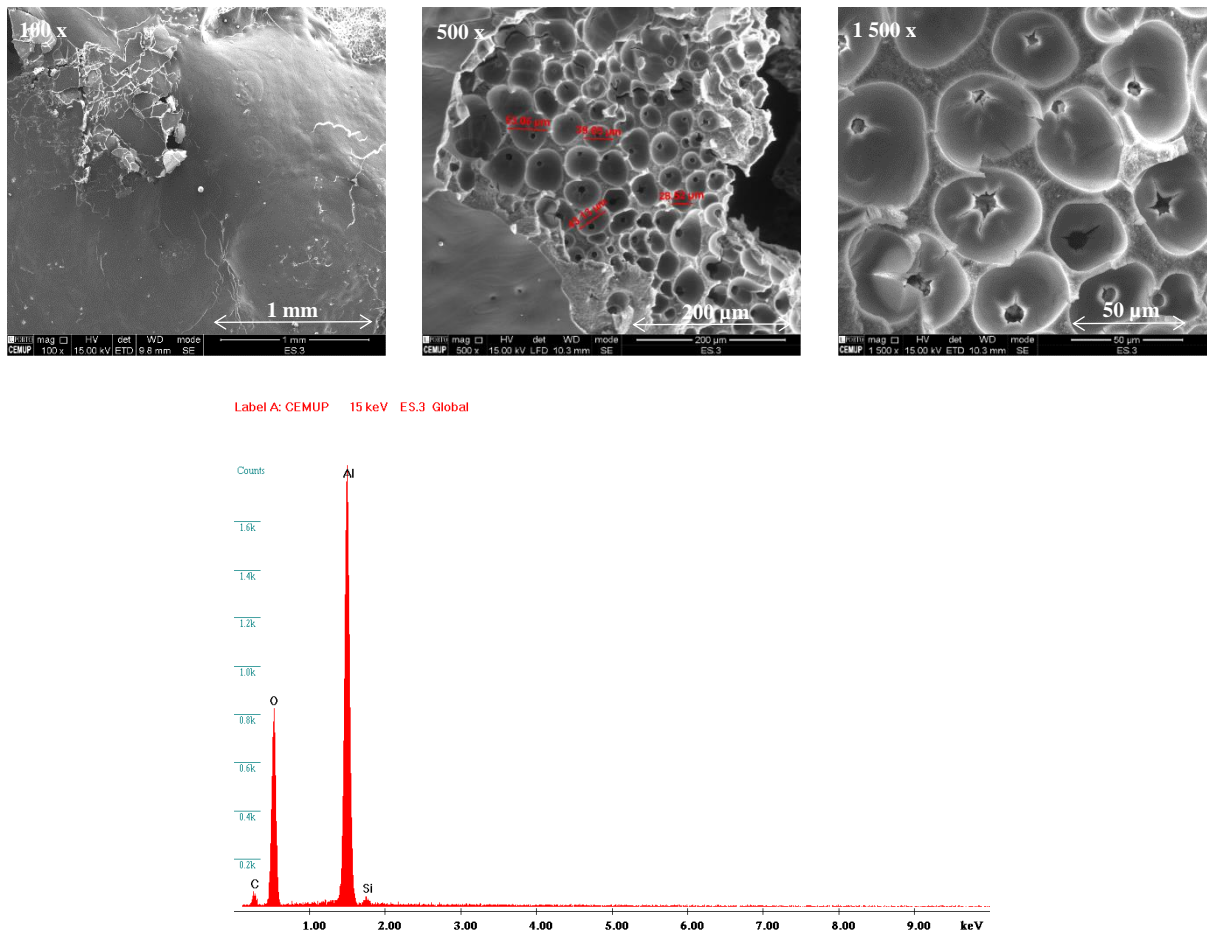
Nas Figuras 65 à 67, apresentam-se as SEM e EDS efetuadas às amostras dos resíduos resultantes do ensaio ao fogo realizado às formulações F2 (A10-15-60), FS3 (A12,5-0-60-S) e F4 (A12,5-15-60).



**Figura 65 - SEM e EDS de amostras dos resíduos da formulação F2 (A10-15-60) após o ensaio de cone calorimétrico: 3º plano experimental de NC**

A amostra a que se refere a SEM/EDS da Figura 65 foi retirada da camada intumescente formada na parte superior do provete (F2) após o ensaio de cone, sendo possível observar uma estrutura cavernosa irregular. Ao examinar a amostra por EDS apura-se que esta é constituída essencialmente por aglomerados de fósforo e alumínio associados ao RC aplicado.

A amostra a que se refere a SEM/EDS da Figura 66 foi retirada da camada intumescente formada na parte superior do provete (FS3) após o ensaio de cone onde é perfeitamente visível a estrutura alveolar.



**Figura 66 - SEM e EDS de amostras dos resíduos da formulação FS3 (Al<sub>2</sub>,5-0-60-S) após o ensaio calorimétrico: 3º plano experimental de NC**

Ao examinar a amostra por EDS constata-se que esta é constituída essencialmente por aglomerados de alumínio e ligeiros resíduos de sílica associados respetivamente à nanoalumina e ao silano aplicados na formulação FS3.

Por fim foram analisados os resíduos resultantes do ensaio de cone calorimétrico dos provetes relativos à formulação F4, constituída pela combinação das duas adições, RC com nanoalumina (Figura 67).

A camada intumescente formada na formulação híbrida apresenta um misto das duas superfícies expostas ao fogo anteriormente analisadas (Figura 65 e Figura 66) possuindo simultaneamente uma estrutura cavernosa e uma superfície suave, que em grande ampliação (20 000 x) revela ser constituída por uma ‘nuvem’ de partículas esféricas fracamente coesas entre si com dimensões variadas entre 100 e 500 nm. A EDS revela que os resíduos são constituídos essencialmente por alumínio e fósforo, constituintes das adições da formulação F4: NP de alumina e o RC à base de fosfinatos.

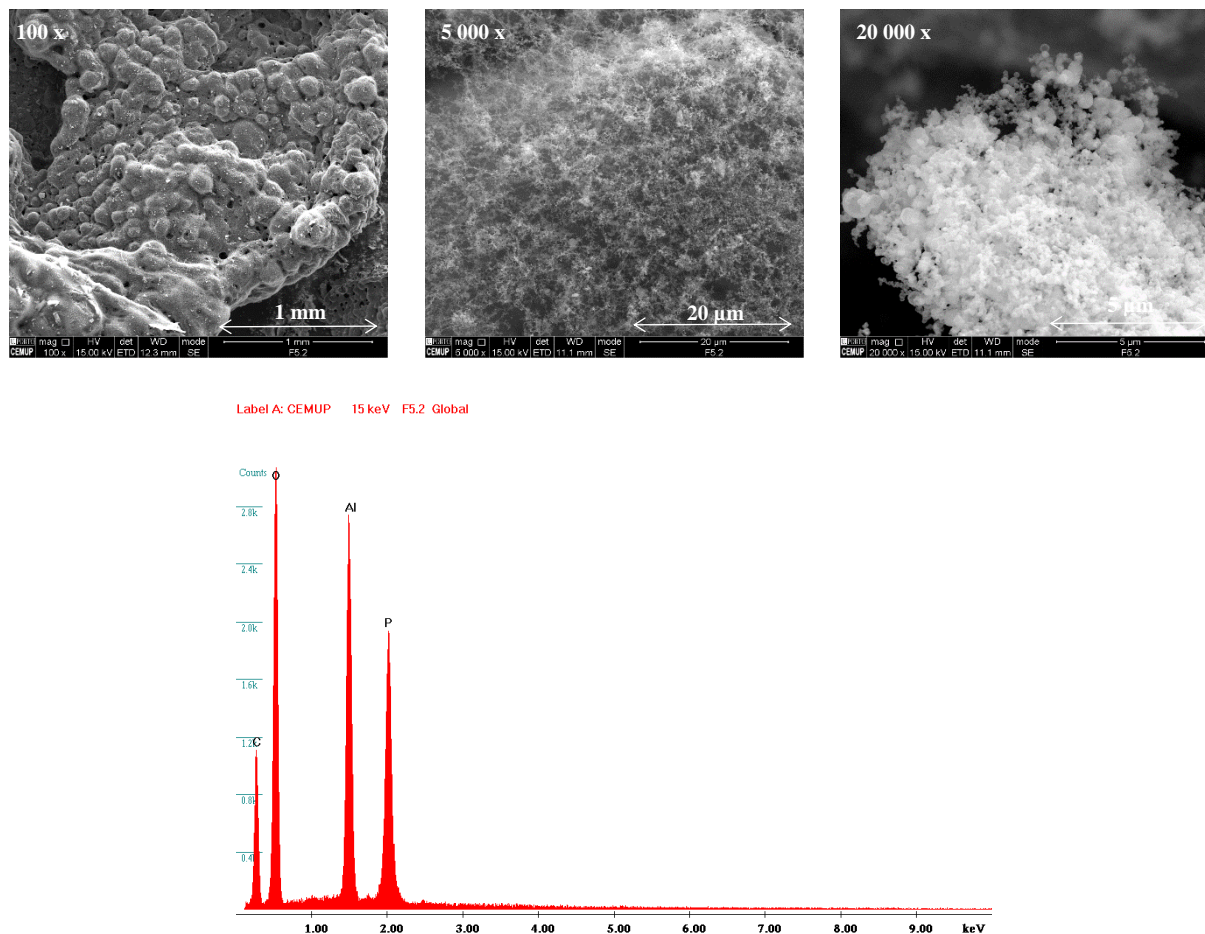


Figura 67 - SEM e EDS de amostras dos resíduos da formulação F4 (Al<sub>2</sub>S<sub>5</sub>-15-60) após o ensaio de cone calorimétrico: 3º plano experimental de NC

#### 4.4.4. Análise e discussão

##### 4.4.4.1. *Efeito dos fatores no comportamento ao fogo*

Para melhor compreender o impacto das diferentes adições nas formulações no comportamento ao fogo, apresenta-se na Tabela 51 o sumário dos resultados obtidos no ensaio de cone calorimétrico (variação relativa dos parâmetros de resposta: perda total de massa (PM), tempo de ignição (TIg), área específica de extinção (AEE), taxas de libertação de monóxido (TLCO) e dióxido de carbono (TLCO<sub>2</sub>), calor específico de combustão (CEC), libertação total de calor (LTC), taxas de libertação de calor (valores médios - TLC<sub>Méd</sub> e valores máximos - TLC<sub>Máx</sub>).

Relativamente ao efeito dos diferentes fatores no comportamento ao fogo das formulações produzidas no 3º plano experimental verifica-se que:

a) Efeito das adições (RC e óxidos):

A incorporação de RC e/ou nanoalumina melhora, em termos globais, os diversos parâmetros de avaliação da reação ao fogo, com exceção da taxa de libertação de monóxido de carbono a qual apresenta valores inferiores para a(s) formulação(ões) de controlo. Efetivamente, para as formulações com adições de RC e/ou nanoalumina, as perdas de massa são menores, os tempos de ignição são superiores, os fumos (com exceção da adição isolada de nanoalumina) e o dióxido de carbono gerados são menores. Nos parâmetros relacionados com a libertação de calor também se observam globalmente reduções substanciais.

Constata-se, comparativamente às formulações de controlo (sem e com silano), influências significativas nos vários parâmetros estudados no ensaio ao fogo ao aplicar as adições:

- Perda de massa - As formulações com as adições apresentam em média uma redução de 10% na perda de massa durante o ensaio. Os melhores resultados são obtidos para a formulação com adição híbrida de RC e nanoalumina, sem incorporação de silano (Al2,5-15-60).
- Tempo de ignição - Os tempos de ignição aumentam em média 13% com as adições. Os incrementos maiores verificam-se para as formulações com adição isolada de nanoalumina, Al2,5-0-60 e Al2,5-0-60-S, com aumentos de 16% e 18%, respetivamente.
- Área específica de extinção - As adições diminuem em média 7% a geração de fumos. O principal fator pela diminuição deste parâmetro é a presença do RC.
- Taxa de libertação de monóxido de carbono - Este é o único parâmetro que é afetado negativamente pelas adições, principalmente com a adição de RC. Em média, as formulações com adições têm uma taxa de libertação de CO superior 2 vezes às das formulações de controlo. Os maiores acréscimos ocorrem para as formulações com adição isolada de RC (172%) e os menores, para a adição isolada de nanoalumina (3%). A formulação FS3: Al2,5-0-60-S é a única que apresenta uma TLCO inferior à de controlo (FS1).
- Taxa de libertação de dióxido de carbono - As adições provocam um decréscimo considerável na libertação de dióxido de carbono. Em média verifica-se uma redução da ordem dos 31%. Os decréscimos maiores verificam-se para as formulações somente com RC (41%) ou com adição híbrida de RC e nanoalumina (40%).
- Calor efetivo de combustão - O calor de combustão é reduzido em média 20% para as formulações com adições. As maiores reduções verificam-se para as formulações com RC (27%) ou com adições híbridas (23%).
- Libertação de calor - Os parâmetros referentes à libertação de calor, nomeadamente total libertação de calor, média e picos da taxa de libertação, são reduzidos em média, 23%, 23% e 34%, respetivamente, com as adições. As maiores reduções verificam-se para a adição combinada de RC e nanoalumina (32%, 48% e 53%), ou para a adição isolada de RC (40%, 49% e 54%).

O RC à base de fosfinatos teve um papel preponderante na melhoria destes parâmetros ao criar uma forte barreira (camada intumescente) na superfície dos provetes, protegendo as camadas inferiores do material do calor e da ação direta da chama, como se pode visualizar nas imagens dos provetes após o ensaio (Figura 54) e verificável nas análises SEM efetuadas sobre amostras de resíduos dos provetes após o ensaio calorimétrico (Figuras 65 à 67). Apesar de este fator, 'Percentagem de RC', não ter sido considerado de influência significativa na variação da maior parte dos parâmetros de resposta (a hipótese nula só não foi



rejeitada para o tempo de ignição e calor efetivo de combustão das formulações sem silano), o seu efeito positivo é consistente e, em geral, transversal a todos os parâmetros de resposta.

**Tabela 51 - Variação relativa das propriedades de reação ao fogo**

	Formulações	PM	TI <sub>g</sub>	AEE	TLCO	TLCO <sub>2</sub>	CEC	LTC	TLC <sub>Méd</sub>	TLC <sub>Máx</sub>
<b>F1: A10-0-60 Vs.</b>	<b>F2 A10-15-60</b>	-12%	10%	-12%	283%	-44%	-34%	-37%	-64%	-54%
	<b>F3 A12,5-0-60</b>	-11%	16%	11%	33%	-8%	-17%	-7%	33%	13%
	<b>F4 A12,5-15-60</b>	-13%	10%	-3%	250%	-36%	-16%	-27%	-54%	-51%
<b>FS1: A10-0-60-S Vs.</b>	<b>FS2 A10-15-60-S</b>	-12%	17%	-18%	60%	-39%	-19%	-44%	-34%	-53%
	<b>FS3 A12,5-0-60-S</b>	-3%	18%	-4%	-27%	-16%	-7%	10%	21%	-4%
	<b>FS4 A12,5-15-60-S</b>	-8%	5%	-15%	33%	-44%	-29%	-37%	-41%	-54%
<b>F1: A10-0-60 Vs. FS1: A10-0-60-S</b>		0%	-11%	-11%	150%	-6%	-7%	1%	-39%	12%
<b>F2: A10-15-60 Vs. FS2: A10-15-60-S</b>		1%	-5%	-17%	4%	2%	15%	-11%	13%	14%
<b>F3: A12,5-0-60 Vs. FS3: A12,5-0-60-S</b>		9%	-9%	-23%	38%	-14%	4%	19%	-44%	-5%
<b>F4: A12,5-15-60 Vs. FS4: A12,5-15-60-S</b>		6%	-15%	-22%	-5%	-17%	-21%	-14%	-21%	3%

b) Efeito do agente acoplante de silano:

A modificação da matriz polimérica com agente acoplante de silano, em termos gerais, tem um efeito negativo na perda de massa, tempo de ignição, libertação de monóxido de carbono e nos picos da taxa de libertação de calor. Contudo, a incorporação de silano melhora genericamente os restantes cinco parâmetros de avaliação da reação ao fogo em análise, nomeadamente: área específica de extinção, libertação de dióxido de carbono, calor efetivo de combustão, total libertação de calor e taxa média de libertação de calor.

Os efeitos resultantes da adição de silano na variação de cada um dos parâmetros encontram-se indicados nos seguintes pontos:

- Perda de massa - Em média, a incorporação de silano provoca um acréscimo de 4% na perda de massa. O acréscimo maior verifica-se para a formulação com adição isolada de nanoalumina (9%), enquanto a formulação de controlo e a formulação somente com RC praticamente não são afetadas.
- Tempo de ignição - O tempo de ignição diminui em média 10% relativamente às formulações sem silano. Entre as formulações com silano, a adição isolada de nanoalumina é a que conduz a melhores resultados.
- Área específica de extinção - A geração de fumos diminui em média 18% com a incorporação de silano. Os maiores decréscimos verificam-se para as formulações que incluem nanoalumina (isoladamente ou com RC).
- Taxa de libertação de monóxido de carbono - A taxa de libertação de monóxido de carbono aumenta em média 46%. O maior acréscimo verifica-se para a formulação de controlo cuja taxa passa de 0,06 para 0,15 kg/kg (146%). A formulação com adição híbrida de RC e nanoalumina foi a única cuja taxa diminui com a incorporação de silano.
- Taxa de libertação de dióxido de carbono - Em média, a taxa de libertação de CO<sub>2</sub> baixa 9% com a incorporação de silano. O decréscimo mais significativo ocorre para a formulação com adição híbrida, sendo de todas as formulações (com e sem silano), a que apresenta melhores resultados absolutos neste parâmetro.

- Calor efetivo de combustão - Em média, o calor de combustão decresce somente 2% relativamente às formulações sem silano. Este baixo valor de redução média resulta dos acréscimos ocorridos no calor de combustão para as formulações com adições isoladas de RC e nanoalumina, já que a formulação de controlo e a formulação com adição híbrida sofreram decréscimos significativos neste parâmetro com a adição de silano (7% e 21%, respetivamente).
- Total libertação de calor - A inclusão de silano não altera a quantidade total de calor libertado da formulação sem adições, mas provoca uma diminuição nas formulações em que o RC se encontra presente, F2 (-11%) e F4 (-14%) e, em contrapartida, faz aumentar significativamente este parâmetro no caso da adição isolada de alumina (19%).
- Taxa de libertação de calor - Por outro lado, a taxa de libertação de calor é substancialmente menor no caso das formulações com silano, com exceção da formulação com adição isolada de RC na qual ocorre um incremento de 13% quando modificada com silano. Em média, as formulações com silano apresentam uma  $TLC_{Méd}$  inferior em 23% às suas homólogas sem silano, e este decréscimo é especialmente relevante no caso da formulação somente com adição nanoalumina (44%). Relativamente aos picos da taxa de libertação de calor ( $TLC_{Máx}$ ), em média, os valores máximos aumentam ligeiramente com a inclusão do silano (6%). Os aumentos maiores ocorrem para formulação de controlo (12%) e para a formulação com adição isolada de RC (14%), conquanto se verifica um decréscimo para a formulação com adição de nanoalumina (5%).

#### 4.4.4.2. Efeito dos fatores no comportamento mecânico/físico

De forma similar ao que foi realizado na análise dos fatores no comportamento ao fogo, apresenta-se na Tabela 52 o sumário dos resultados obtidos nos ensaios mecânicos/físicos (variação relativa dos parâmetros de resposta: resistência à flexão ( $\sigma_f$ ), módulo de elasticidade à flexão ( $E_f$ ), resistência ao impacto ( $R_i$ ) e dureza ( $H$ )). O sinal afeto a cada um dos valores apresentados na tabela (+ ou -), reflete se a variação se traduz numa melhoria (+) ou pioria (-) do desempenho.

No que se refere ao efeito dos diferentes fatores no comportamento ao mecânico/físico das formulações produzidas no 3º plano experimental constata-se que:

##### a) Efeito das adições (RC e óxidos):

Apesar do aumento significativo do tempo de mistura com ultrassons e das restantes alterações do processo produtivo, a incorporação do RC ou nanoalumina, isoladamente ou em conjunto, continua a conduzir a significativas reduções nas resistências à flexão e ao impacto, a ligeiros decréscimos na dureza *Shore D*, e a uma melhoria generalizada da tenacidade dos micro e/ou NC resultantes. Comparativamente às formulações de controlo (F1 e FS1), as formulações modificadas com adições apresentam em média decréscimos de 38%, 51% e 3% na resistência à flexão, impacto e dureza *Shore D*, respetivamente, e um acréscimo de 4% no módulo de elasticidade em flexão.

Contudo, os resultados absolutos obtidos neste plano são superiores aos obtidos para as formulações homólogas dos planos anteriores, o que demonstra que o aumento do tempo de mistura e/ou restantes alterações efetuadas no processamento dos nano e microcompósitos, foram eficazes em termos de melhorar

o comportamento mecânico (comparação entre as formulações F1/FS1, F2/FS2, F3/FS3 e F4/FS4 do presente plano experimental com as formulações F1/FS1, F7/FS7, F6/FS6 e F5/FS5 do 2º plano experimental, respetivamente).

A eliminação da variável ‘Tempo de Mistura’, e a utilização do fatorial completo neste plano, permitiu aferir com maior acuidade o efeito da incorporação da nanoalumina e RC em cada uma das propriedades:

- Em termos de resistência à flexão, os menores decréscimos ocorrem para as adições isoladas de RC (34%) e nanoalumina (38%).
- A dureza *Shore D* também tende a diminuir com a incorporação de RC, obtendo-se os melhores resultados para as formulações com adição isolada de nanoalumina, as quais obtiveram inclusive valores superiores às de controlo (1%), quer para as formulações sem silano quer para as modificadas com silano.
- Em termos globais, para as formulações com adições, os melhores resultados em termos de resistência ao impacto são obtidos para as formulações com RC, independentemente da adição de nanoalumina (reduções de 47% para as formulações apenas com RC e 50% para as formulações híbridas).
- O módulo de elasticidade foi a única propriedade mecânica que melhorou globalmente com a incorporação de RC, especialmente no caso de adição isolada de RC, com incrementos entre 16% e 24%. As formulações com adição isolada de nanoalumina sofreram alguns decréscimos relativamente às de controlo.
- De forma geral, os resultados da ANOVA mostram que ambos os fatores têm influência significativa em todos os parâmetros em análise.

b) Efeito do agente acoplante de silano:

A modificação da matriz polimérica com silano conduz em média a um decréscimo ligeiro de todos os parâmetros de resposta, com exceção da resistência à flexão. Em média, relativamente às formulações sem silano, o módulo de elasticidade, a resistência ao impacto e a dureza sofreram decréscimos de 2%, 13%, e 2%, respetivamente, enquanto na resistência à flexão observou-se um acréscimo médio de 5%. A formulação de controlo (FS1), contrariamente, beneficiou com a inclusão de silano, tendo sido observados incrementos na ordem de 30%, 22% e 1%, nas resistências à flexão e ao impacto, e no módulo de elasticidade, respetivamente, em comparação com a formulação de controlo sem silano (F1), tendo sido apenas observado um ligeiro decréscimo de 2% relativamente à dureza *Shore D*.

Comparativamente à série de formulações sem silano, a série modificada com o agente acoplante foi contudo mais afetada negativamente pela inclusão das adições com reduções médias na resistência à flexão, módulo de elasticidade, resistência ao impacto e dureza, relativas à formulação de controlo FS1, na ordem de 60%, 23%, 71% e 28%. Na série com silano, o impacto das adições foi menor, tendo-se obtido para os mesmos parâmetros reduções médias de 29%, 7%, 39% e 3% (comparativamente à formulação de controlo F1).

Em termos de propriedades à flexão, com a inclusão do silano observaram-se distintos efeitos para a adição de alumina, quer isoladamente quer em combinação com o RC. A formulação que incorpora isoladamente

2,5% de nanoalumina não foi afetada negativamente pela inclusão do silano, inclusive, apresentou melhorias de 2% e 10% na resistência e módulo de elasticidade à flexão, respetivamente; já na formulação híbrida obtiveram-se reduções de 13% para ambos parâmetros analisados à flexão comparativamente com a sua formulação sem silano.

Em termos de resistência ao impacto, os efeitos também não foram conexos. A adição isolada de 2,5% de nanoalumina é a que conduz ao pior resultado, com 53% de decréscimo relativamente à formulação homóloga sem silano. A formulação híbrida de 2,5% de nanoalumina e RC, também sofreu um decréscimo significativo (24%) neste parâmetro com a inclusão do silano; já a formulação com adição isolada de RC, não sofreram relevantes efeitos com a inclusão do silano, tendo sido observada uma variação positiva de 3%.

A formulação com adição isolada de nanoalumina foi a menos afetada (0%) em termos de dureza *Shore D* com a inclusão do silano.

Relativamente à análise morfológica, verifica-se que deixou de se observar vazios nas formulações com RC e silano, sendo uma evidência que o controlo da temperatura de produção devido à mistura com ultrassons foi eficiente.

**Tabela 52 - Impacto nas propriedades mecânicas/físicas**

Formulações			$\sigma_r$	$E_r$	$R_i$	H
F1: A10-0-60 Vs.	F2	A10-15-60	-25%	24%	-42%	-4%
	F3	A12,5-0-60	-31%	-11%	-34%	0%
	F4	A12,5-15-60	-31%	7%	-39%	-5%
FS1: A10-0-60-S Vs.	FS2	A10-15-60-S	-42%	16%	-51%	-5%
	FS3	A12,5-0-60-S	-46%	-3%	-75%	2%
	FS4	A12,5-15-60-S	-54%	-7%	-62%	-7%
F1: A10-0-60 Vs. FS1: A10-0-60-S			30%	1%	22%	-2%
F2: A10-15-60 Vs. FS2: A10-15-60-S			1%	-6%	3%	-4%
F3: A12,5-0-60 Vs. FS3: A12,5-0-60-S			2%	10%	-53%	0%
F4: A12,5-15-60 Vs. FS4: A12,5-15-60-S			-13%	-13%	-24%	-3%

## 4.5. Considerações finais

Ao analisar todos os planos experimentais desenvolvidos, verifica-se que o uso das adições leva a melhorias da maior parte das propriedades de reação ao fogo analisadas, no entanto o mesmo não se observa relativamente às propriedades mecânicas/físicas.

A formulação que obteve os melhores resultados relativamente à resistência à flexão é a FS1 A10-0-60-S, que corresponde à formulação de controlo com silano do 3º plano experimental. É de ressaltar que em todos os planos experimentais, as formulações de controlo foram as que obtiveram melhores resultados no que diz respeito a esta grandeza. A formulação com adições que demonstrou melhor resultado absoluto a nível da resistência à flexão foi a F8 (Si2,5-0-9), do 2º plano experimental com adição isolada de submicrosílica. Seguidamente verifica-se que as formulações com retardante de chama (FS2:A10-15-60-S e F2:A10-15-60) do último plano experimental possuem reduções médias de 33% comparativamente às de controlo. As

formulações que obtiveram melhores resistências à flexão com adição isolada de nanoalumina também foram as relativas ao último plano experimental (F3/FS3), no entanto possuem reduções médias da ordem de 38% relativamente às de controlo (F1/FS1).

Em termos de módulo de elasticidade, de forma geral, as formulações com adições possuem valores superiores às de controlo. A formulação que obteve o maior valor para esta grandeza foi a F9: Si5-10-3 (4,14 GPa) relativa ao 2º plano experimental. Contudo, verifica-se que as formulações do 3º plano experimental com RC possuem valores similares (F2:Al0-15-60 = 4,00 GPa e FS2: Al0-15-60-S = 3,76 GPa). Neste último plano experimental o pior resultado foi obtido pela formulação F3: Al2,5-0-60 (2,85 GPa).

De forma similar ao que se já tinha observado na resistência à flexão, as formulações de controlo foram as que obtiveram melhores resultados no que diz respeito à resistência ao impacto, sendo a FS1:Al0-0-60-S (6,96 kJ/m<sup>2</sup>) do 3º plano experimental que obteve o valor mais elevado. Do 3º plano experimental a pior formulação foi a FS3:Al2,5-0-60-S, que obteve uma redução de 75% comparativamente à FS1:Al0-0-60-S do mesmo plano.

Por fim, observa-se que as três melhores formulações a nível de dureza pertencem ao 3º plano experimental: F3:Al2,5-0-60 (89,80), F1: Al0-0-60 (89,6) e FS3: Al2,5-0-60-S (89,6).

Ressalva-se que após a realização dos planos experimentais desenvolvidos, verificou-se a existência no mercado de resinas termoendurecíveis com nanosílica (Evonik - NANOPOX®) que possuem concentrações até 10 % de NP com diâmetros médios de 20 nm, por isso decidiu-se não explorar esta adição.

A nível morfológico verifica-se nas formulações do 3º plano experimental a inexistência de vazios, o que pode ter influenciado os resultados a nível mecânico.

Assim, com base nos resultados obtidos ao longo dos planos experimentais levados a cabo nesta fase, e de todo o processo iterativo de otimização das condições de processamento dos NC, selecionaram-se como base de partida para as matrizes das argamassas poliméricas a desenvolver na próxima etapa, as formulações de NC com adição isolada nanoalumina ou RC, e a formulação com adição híbrida dos dois tipos de adições. O efeito do fator agente acoplante de silano também será considerado na fase seguinte. Os resultados obtidos com estas formulações no 3º Plano Experimental foram promissores em termos de comportamento mecânico tendo sido obtida uma melhor homogeneização das partículas no seio da resina através de um novo processo de mistura/cura inserido neste Plano Experimental. A nova metodologia de processamento e cura foi eficaz em termos de promover uma melhor dispersão das MP e NP, como se verificou posteriormente através de análises SEM efetuadas sobre algumas amostras das formulações, e de evitar a elevação da temperatura das misturas durante o processo de mistura com ultrassons para além dos 80°C, viabilizando a compatibilização do RC com o agente acoplante de silano.

## 4.6. Referências

ISO 11925-2: 2010. Reaction to fire tests - Ignitability of building products subjected to direct impingement of flame - Part 2: Single-flame source test. ISO Standard, International Organization for Standardization.

ISO 14125: 1998. Fibre-reinforced plastic composites - Determination of flexural properties. ISO Standard, International Organization for Standardization.

ISO 179: 1982. Plastics - Determination of Charpy impact properties - Part 1: Non-instrumented impact test. ISO Standard, International Organization for Standardization.

ISO 5660-1: 2002. Reaction-to-fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate - Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method). ISO Standard, International Organization for Standardization.

ISO 868:2003. Plastics and ebonite - Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness). ISO Standard, International Organization for Standardization.

UL-94: 2001. Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances. UL, Underwriters Laboratories Inc.

## CAPÍTULO 5: ARGAMASSAS POLIMÉRICAS

O presente capítulo corresponde à 3ª fase do trabalho de investigação, focalizada na produção das formulações de argamassas polimérica (AP), com base nas matrizes desenvolvidas no último plano experimental de NC. Foram realizados ensaios de cone calorímetro (ISO 5660), flexão (RILEM CPT PCM-8), compressão (UNE-EN 1015), dureza *Shore D* (ISO 868) e determinação da percentagem de volume de vazios (ASTM D 2734). Os ensaios de caracterização ao fogo e mecânica foram complementados com análises de microscopia eletrónica de varrimento e espectroscopia de raios X por dispersão em energia. Relativamente às propriedades ao fogo, as AP com adições obtiveram resultados promissores, estimando-se que estas consigam obter uma classificação de reação ao fogo superior ou igual a C (Euroclasses) ou V0 (UL94). Observa-se que o principal fator responsável pelo decréscimo das propriedades mecânicas é a presença do sistema retardante de chama (RC), já que nas formulações com adição isolada de nanoalumina, obtiveram-se ligeiras melhorias ou decréscimos bastante ligeiros ou até mesmo irrelevantes. As formulações otimizadas relativamente aos parâmetros de resposta mecânica, não contém RC, mas poderão conter ou não 2,5% de nanoalumina. A modificação da matriz polimérica com silano conduz a um aumento generalizado de todos os parâmetros de resposta em análise devido a uma maior adesão entre os agregados e a matriz. Das formulações produzidas, as mais promissoras de forma ponderada, são as que possuem a adição conjunta de nano alumina e RC e as de controlo. No entanto é de ressaltar que as de nanoalumina ainda podem ser melhoradas, visto que através da SEM verifica-se ainda a existência de aglomerados associados às adições utilizadas.

### 5.1. Introdução

O presente capítulo reporta-se à 3ª fase do trabalho de investigação que engloba as seguintes tarefas: a) definição da mistura de agregados em termos de distribuição granulométrica e teor, aferição dos novos parâmetros de cura e definição do plano de *Taguchi* a implementar; b) produção de provetes das formulações estabelecidas e realização de ensaios experimentais; e c) análise dos resultados (ANOVA) e processo de seleção das formulações de AP de matriz nanocompósita. Nesta fase são apresentados os resultados obtidos com o plano experimental de AP de matriz micro/nanocompósita (formulações de matrizes com base no 3º plano experimental relativos aos NC), com vista ao desenvolvimento de um novo material de AP com comportamento melhorado frente ao fogo.

Para cada uma das formulações foram elaboradas baterias de provetes de geometria ‘*standard*’ de acordo com os ensaios a realizar. A reação ao fogo e o comportamento mecânico/físico das formulações foram avaliados por intermédio de ensaios de cone calorímetro (ISO 5660-1: 2002), flexão (RILEM CPT PCM-8, 1995), compressão (UNE-EN 1015: 2000), dureza *Shore D* (ISO 868: 2002) e percentagem de volume de vazios (ASTM D2734-94, 1994).

Os resultados obtidos foram alvo de tratamento estatístico, nomeadamente análises de variância ANOVA, por forma a avaliar o efeito de cada um dos fatores materiais na variação global dos parâmetros de resposta das AP.

## 5.2. Plano experimental

### 5.2.1. Resultados

#### 5.2.1.1. *Ensaio de caracterização do comportamento ao fogo*

As propriedades de reação ao fogo foram determinadas por meio do ensaio do cone calorimétrico realizado de acordo com o método descrito na norma ISO 5660-1 (2002), tendo sido ensaiados dois provetes de cada formulação.

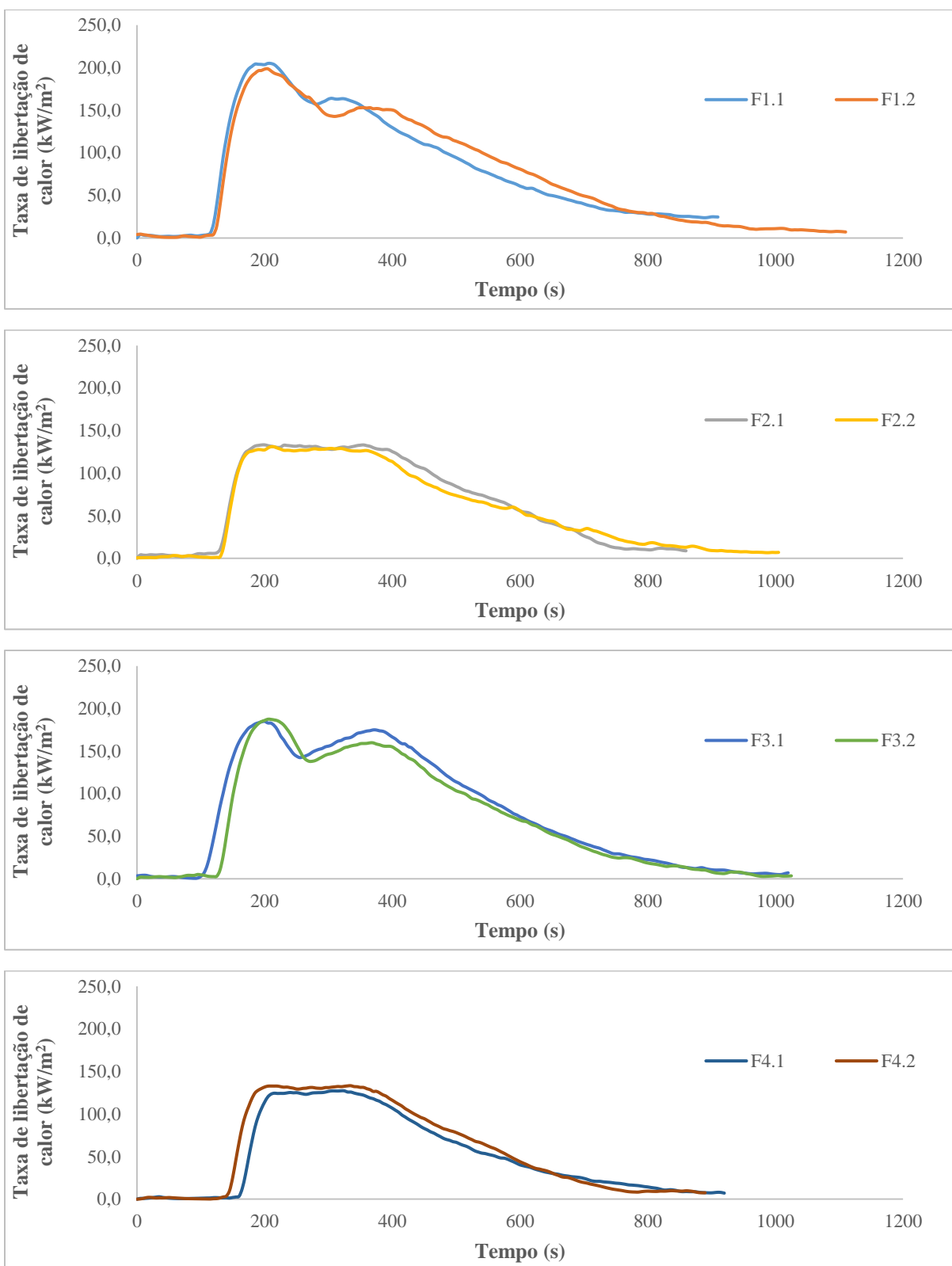
Na Tabela 53 resumam-se os resultados obtidos nos ensaios de cone calorimétrico em termos de perda total de massa (PM), tempo de ignição (T<sub>ig</sub>), área específica de extinção (AEE), taxas de libertação de monóxido (TLCO) e dióxido de carbono (TLCO<sub>2</sub>), calor específico de combustão (CEC), libertação total de calor (LTC), e taxas de libertação de calor (valores médios e máximos: TLC<sub>Méd</sub> e TLC<sub>Máx</sub>). Para cada uma das formulações, apresentam-se os resultados individuais e os que resultam da média obtida nos dois provetes ensaiados.

**Tabela 53 - Resumo dos resultados dos ensaios de cone calorimétrico das AP**

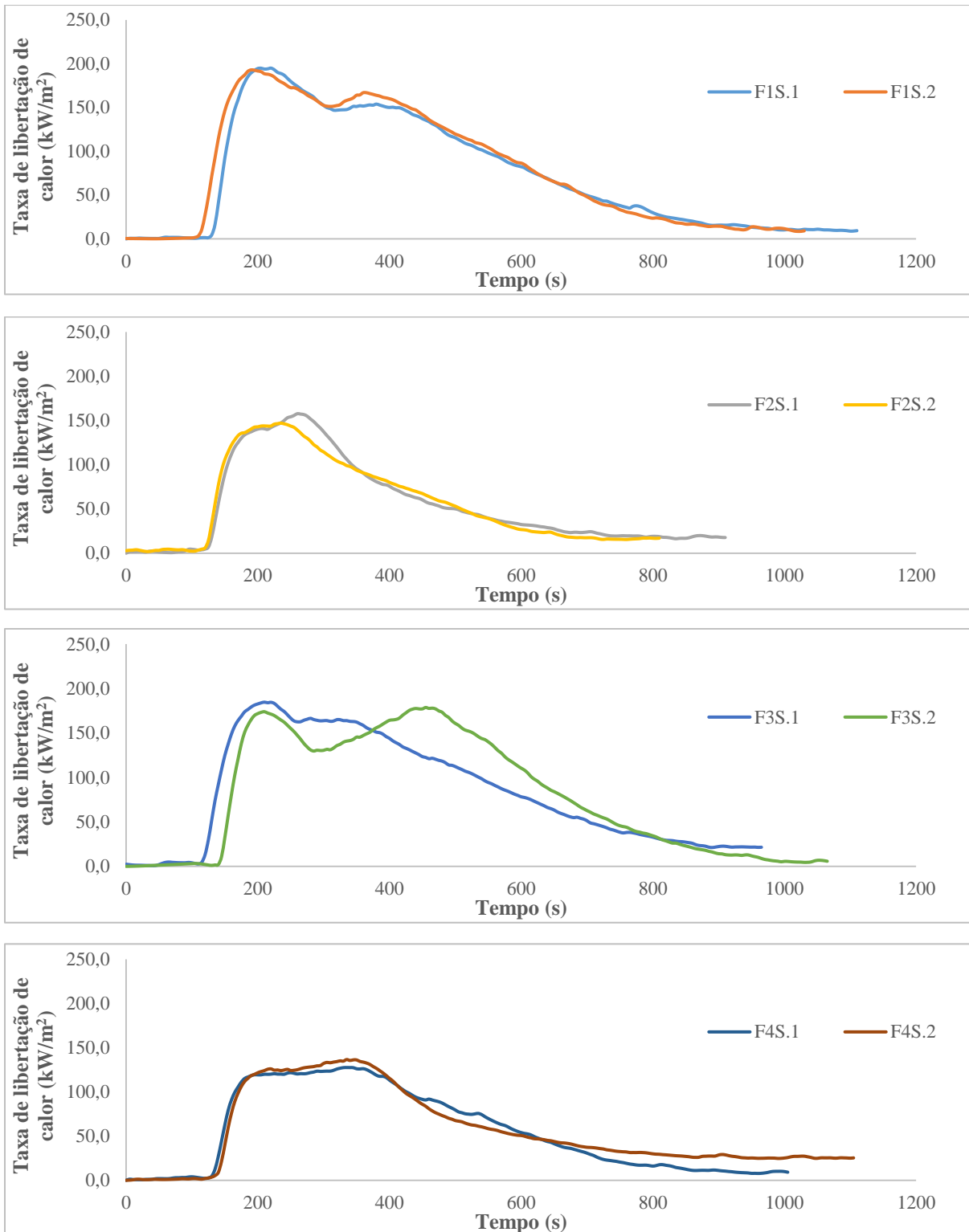
Amostra	F1 AP-A10-0-60			F2 AP-A10-15-60			F3 AP-A12,5-0-60			F4 AP-A12,5-15-60		
	1	2	Média	1	2	Média	1	2	Média	1	2	Média
PM (%)	17,17	17,52	17,35	15,22	14,38	14,79	17,23	17,22	17,22	13,52	14,00	13,76
T <sub>ig</sub> (s)	106,00	118,00	112,00	120,00	128,00	124,00	92,00	119,00	105,50	153,00	134,00	143,50
AEE (m <sup>2</sup> /kg)	452,09	410,91	431,50	657,07	528,60	592,83	502,21	432,68	467,44	514,87	580,22	547,54
TLCO (kg/kg)	0,10	0,11	0,11	0,20	0,21	0,20	0,13	0,10	0,11	0,19	0,19	0,19
TLCO <sub>2</sub> (kg/kg)	1,47	1,47	1,47	1,09	1,01	1,05	1,51	1,30	1,40	1,03	1,04	1,04
CEC (MJ/kg)	23,19	19,01	21,10	16,04	15,29	15,67	19,83	16,15	17,99	14,32	14,90	14,61
LTC (MJ/m <sup>2</sup> )	75,49	80,88	78,18	57,35	56,43	56,89	79,34	72,30	75,82	47,09	52,05	49,57
TLC <sub>Méd</sub> (kW/m <sup>2</sup> )	93,10	79,19	86,14	76,49	63,23	69,86	84,29	78,75	81,52	60,66	67,91	64,29
TLC <sub>Máx</sub> (kW/m <sup>2</sup> )	205,09	198,76	201,92	133,35	131,17	132,26	184,93	187,48	186,20	127,33	133,33	130,33
Amostra	F1S AP-A10-0-60-S			F2S AP-A10-15-60-S			F3S AP-A12,5-0-60-S			F4S AP-A12,5-15-60-S		
	1	2	Média	1	2	Média	1	2	Média	1	2	Média
PM (%)	17,79	17,73	17,76	14,29	14,01	14,15	16,23	16,85	16,56	15,17	14,75	14,96
T <sub>ig</sub> (s)	121,00	109,00	115,00	117,00	120,00	118,50	109,00	137,00	123,00	122,00	136,00	129,00
AEE (m <sup>2</sup> /kg)	410,06	466,48	438,27	487,24	532,34	509,79	462,06	545,49	503,78	505,22	520,67	512,94
TLCO (kg/kg)	0,12	0,10	0,11	0,21	0,21	0,21	0,09	0,09	0,09	0,19	0,21	0,20
TLCO <sub>2</sub> (kg/kg)	1,40	1,38	1,39	0,93	0,93	0,93	1,33	1,32	1,33	0,96	0,88	0,92
CEC (MJ/kg)	18,58	18,47	18,52	17,51	17,40	17,45	19,94	16,19	18,07	13,93	18,43	16,18
LTC (MJ/m <sup>2</sup> )	81,09	82,98	82,04	49,30	46,35	47,82	80,32	84,15	82,24	55,44	61,42	58,43
TLC <sub>Méd</sub> (kW/m <sup>2</sup> )	75,36	88,31	81,84	61,44	65,79	63,61	92,12	89,48	90,80	62,06	62,61	62,34
TLC <sub>Máx</sub> (kW/m <sup>2</sup> )	195,01	193,02	194,01	157,74	147,03	152,38	184,71	178,72	181,72	127,55	136,53	132,04

Nas Figuras 68 e 69 são apresentados os gráficos da taxa de libertação de calor ao longo do ensaio referentes aos provetes ensaiados das formulações sem e com silano. Os restantes gráficos referentes às outras grandezas analisadas encontram-se no Anexo II.





**Figura 68 - Variação da taxa de libertação de calor no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de AP**



**Figura 69 - Variação da taxa de libertação de calor no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de AP**

Através das Figuras 70 e 71 pode observar-se a destruição do material que ocorreu e, eventualmente, as camadas intumescentes que se formaram durante o ensaio de cone calorimétrico, relativamente às formulações sem e com o agente ativo de silano do plano experimental de AP.

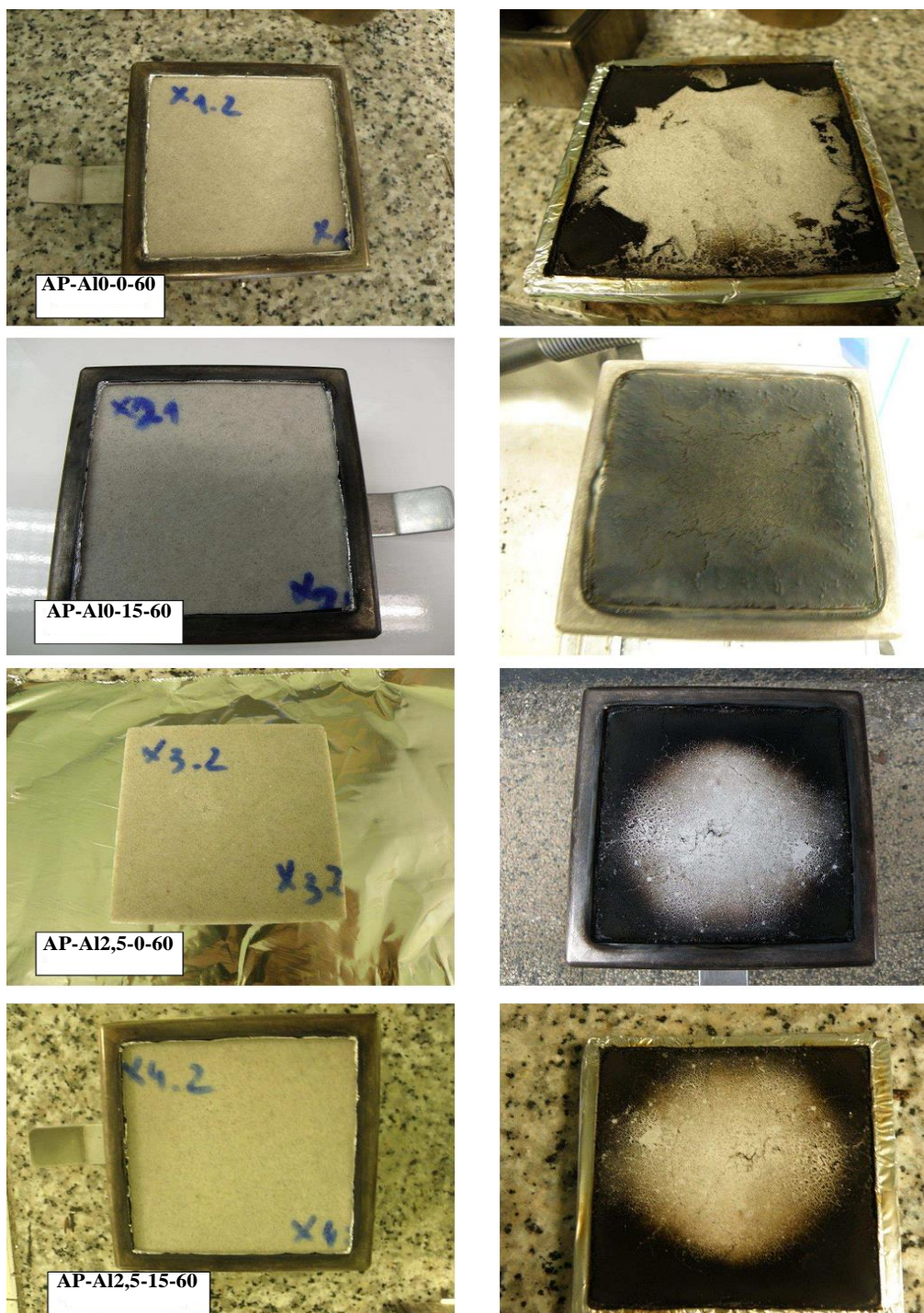
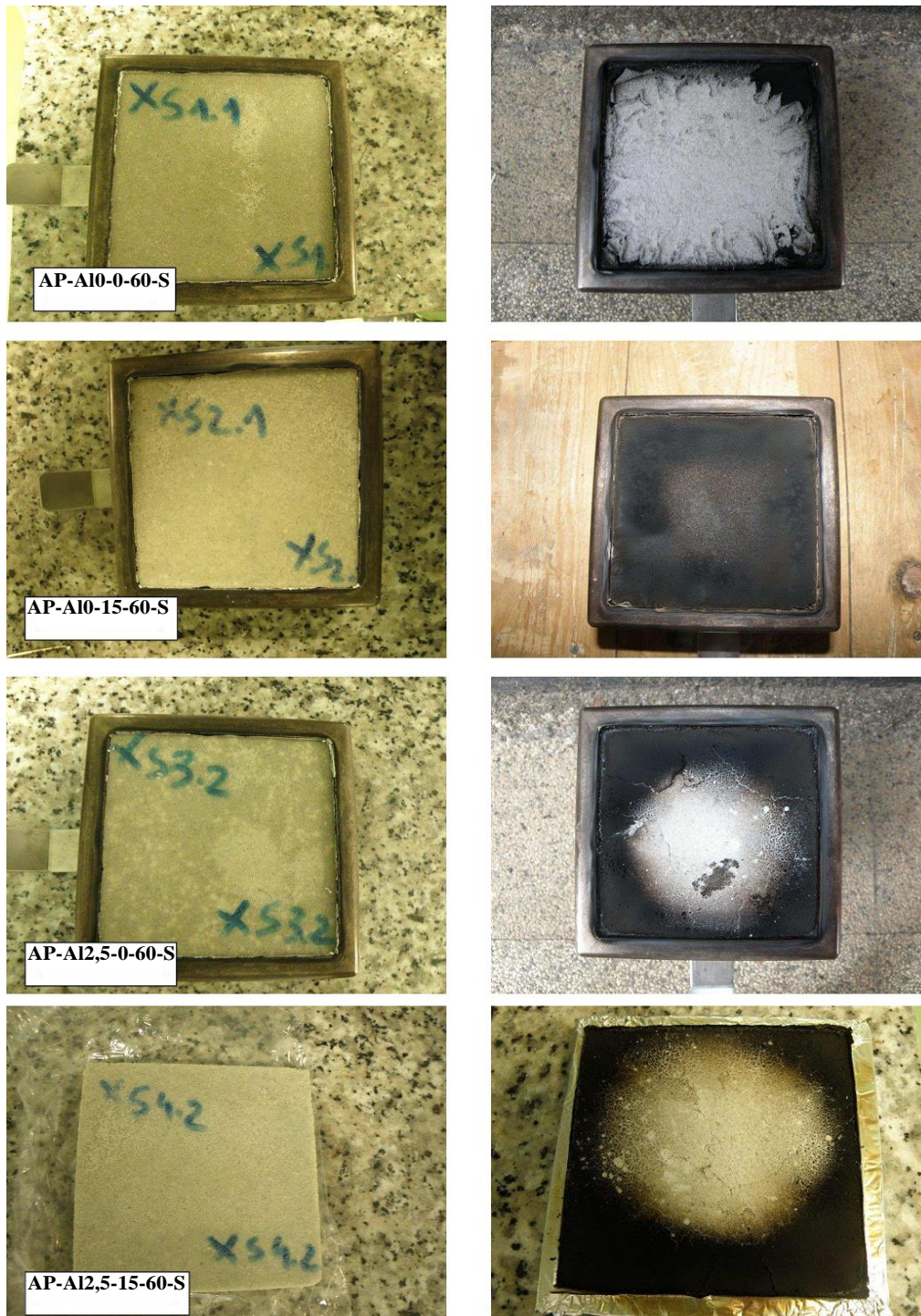


Figura 70 - Provetes das diferentes formulações, antes e após o ensaio de cone calorimétrico (sem silano): Plano experimental de AP





**Figura 71 - Provetes das diferentes formulações, antes e após o ensaio de cone calorimétrico (com silano): Plano experimental de AP**

Os resultados da análise de variância encontram-se nas Tabelas 54 e 55. A análise foi efetuada para um nível de significância de 5%, ou seja, para um nível de confiança de 95%. Para este nível de significância, o valor crítico de F-teste foi de 6,61.

Tabela 54 - Resultados da ANOVA para o ensaio de cone calorimétrico: Plano experimental de AP (sem silano)

	Fatores	GL	SQ	DMQ	F <sub>T</sub>	P (%)		Fatores	GL	SQ	DMQ	F <sub>T</sub>	P (%)
PM (%)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,01	0,01	3,55	*	Tlg (s)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	84,50	84,50	0,43	*
	B: %RC	1	0,18	0,18	95,63	90,84		B: %RC	1	1250,00	1250,00	6,33	45,34
	Erro	5	0,01	0,00	-	-		Erro	5	987,00	197,40	-	-
	Total	7	0,20	-	-	-		Total	7	2321,50	-	-	-
AEE (m <sup>2</sup> /kg)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	43,68	43,68	0,01	*	TLCO (kg/kg)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,00	0,00	0,12	*
	B: %RC	1	29145,15	29145,15	8,60	55,82		B: %RC	1	0,02	0,02	99,68	94,16
	Erro	5	16952,87	3390,57	-	-		Erro	5	0,00	0,00	-	-
	Total	7	46141,70	-	-	-		Total	7	0,02	-	-	-
TLCO <sub>2</sub> (kg/kg)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,00	0,00	0,59	*	CEC (MJ/kg)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	8,67	8,67	2,39	7,70
	B: %RC	1	0,31	0,31	58,26	89,67		B: %RC	1	38,82	38,82	10,72	53,66
	Erro	5	0,03	0,01	-	-		Erro	5	18,10	3,62	-	-
	Total	7	0,34	-	-	-		Total	7	65,59	-	-	-
LTC (MJ/m <sup>2</sup> )	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	46,94	46,94	3,65	*	TLC Méd (kW/m <sup>2</sup> )	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	51,94	51,94	1,14	*
	B: %RC	1	1130,20	1130,20	87,86	90,00		B: %RC	1	561,80	561,80	12,38	61,44
	Erro	5	64,32	12,86	-	-		Erro	5	226,83	45,37	-	-
	Total	7	1241,45	-	-	-		Total	7	840,57	-	-	-
TLC Máx (kW/m <sup>2</sup> )	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	155,77	155,77	5,62	*							
	B: %RC	1	7880,31	7880,31	284,06	96,06							
	Erro	5	138,71	27,74	-	-							
	Total	7	8174,79	-	-	-							

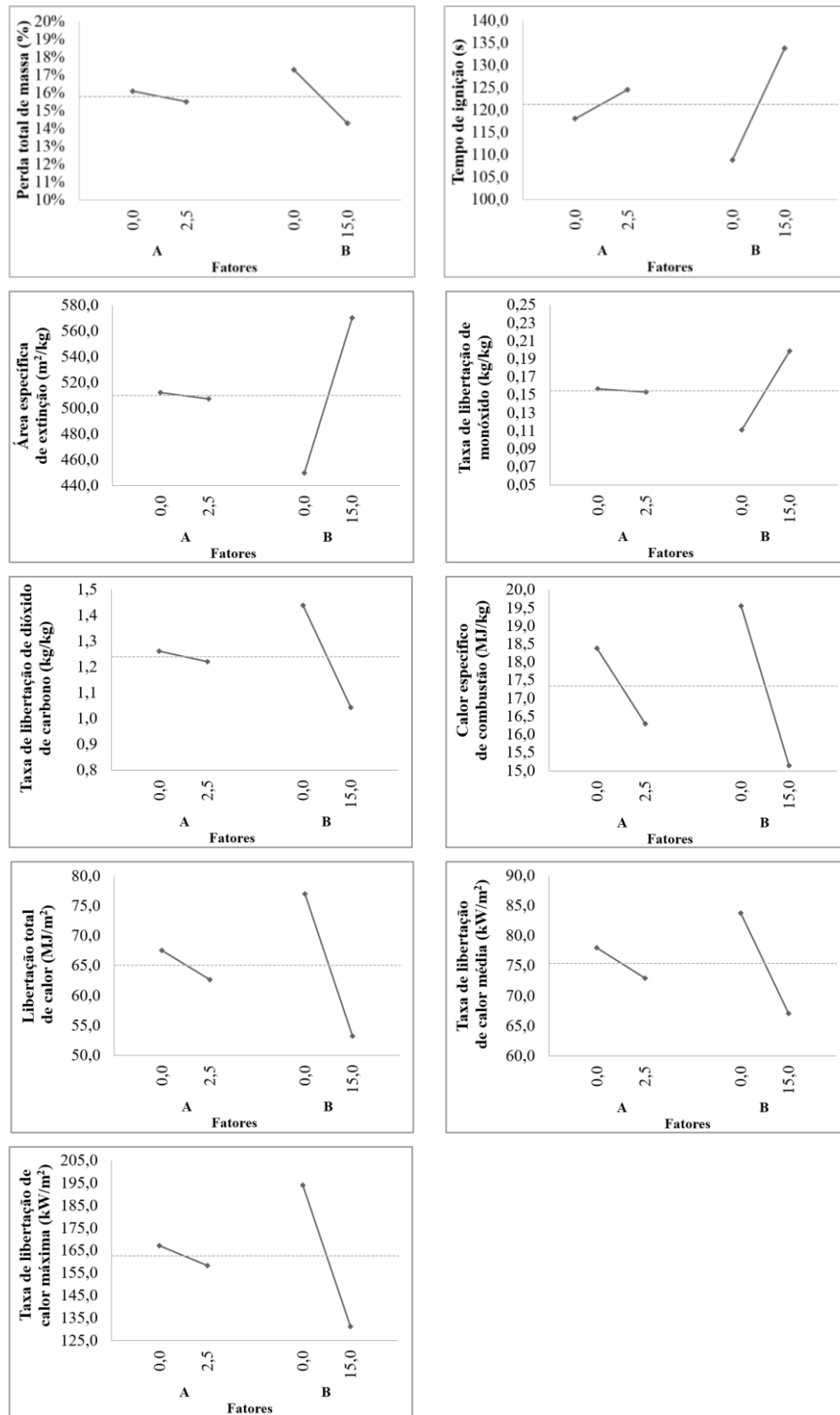
**Nota:** \* A hipótese nula não foi rejeitada para um nível de significância de 5% ( $F_T < F_{Crítico}$ ).

Tabela 55 - Resultados da ANOVA para o ensaio de cone calorimétrico: Plano experimental de AP (com silano)

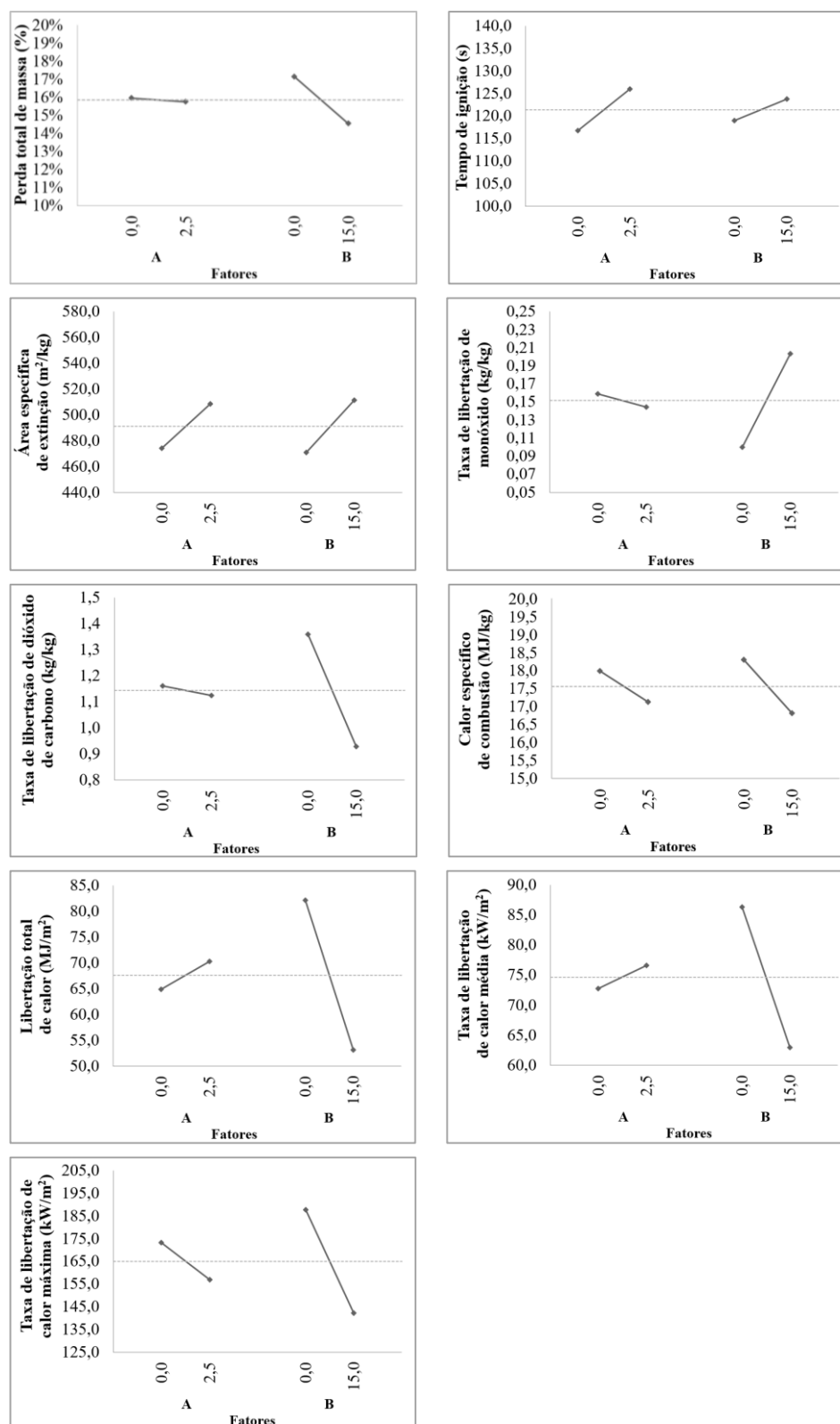
	Fatores	GL	SQ	DMQ	F <sub>T</sub>	P (%)		Fatores	GL	SQ	DMQ	F <sub>T</sub>	P (%)
PM (%)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,00	0,00	0,18	*	Tlg (s)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	171,13	171,13	1,50	7,28
	B: %RC	1	0,13	0,13	28,29	81,53		B: %RC	1	45,13	45,13	0,40	*
	Erro	5	0,02	0,00	-	-		Erro	5	569,63	113,93	-	-
	Total	7	0,16	-	-	-		Total	7	785,88	-	-	-
AEE (m <sup>2</sup> /kg)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	2357,38	2357,38	1,45	*	TLCO (kg/kg)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,00	0,00	4,68	*
	B: %RC	1	3254,90	3254,90	2,00	11,80		B: %RC	1	0,02	0,02	247,62	95,85
	Erro	5	8152,55	1630,51	-	-		Erro	5	0,00	0,00	-	-
	Total	7	13764,83	-	-	-		Total	7	0,02	-	-	-
TLCO <sub>2</sub> (kg/kg)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,00	0,00	2,67	*	CEC (MJ/kg)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1,49	1,49	0,43	*
	B: %RC	1	0,37	0,37	373,87	97,73		B: %RC	1	4,38	4,38	1,25	*
	Erro	5	0,00	0,00	-	-		Erro	5	17,48	3,50	-	-
	Total	7	0,38	-	-	-		Total	7	23,34	-	-	-
LTC (MJ/m <sup>2</sup> )	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	58,38	58,38	3,41	*	TLC Méd (kW/m <sup>2</sup> )	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	29,54	29,54	0,99	*
	B: %RC	1	1683,18	1683,18	98,39	91,19		B: %RC	1	1089,87	1089,87	36,49	83,55
	Erro	5	85,54	17,11	-	-		Erro	5	149,35	29,87	-	-
	Total	7	1827,11	-	-	-		Total	7	1268,77	-	-	-
TLC Máx (kW/m <sup>2</sup> )	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	532,78	532,78	17,75	10,36							
	B: %RC	1	4168,36	4168,36	138,85	85,30							
	Erro	5	150,11	30,02	-	-							
	Total	7	4851,24	-	-	-							

**Nota:** \* A hipótese nula não foi rejeitada para um nível de significância de 5% ( $F_T < F_{Crítico}$ ).

Os gráficos de respostas referentes aos efeitos principais dos fatores em análise encontram-se representados nas Figuras 72 e 73.



**Figura 72 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta do ensaio de cone calorimétrico: Plano experimental de AP (sem silano)**



**Figura 73 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta do ensaio de cone calorimétrico: Plano experimental de AP (com silano)**

Verifica-se que a incorporação de RC e/ou nanoalumina melhora, genericamente, os diversos parâmetros de avaliação da reação ao fogo, com exceção da emissão de monóxido de carbono e da área específica de extinção, as quais apresentam valores inferiores para as formulações de controlo (F1/F1S).

### 5.2.1.2. *Ensaio de caracterização mecânica/física*

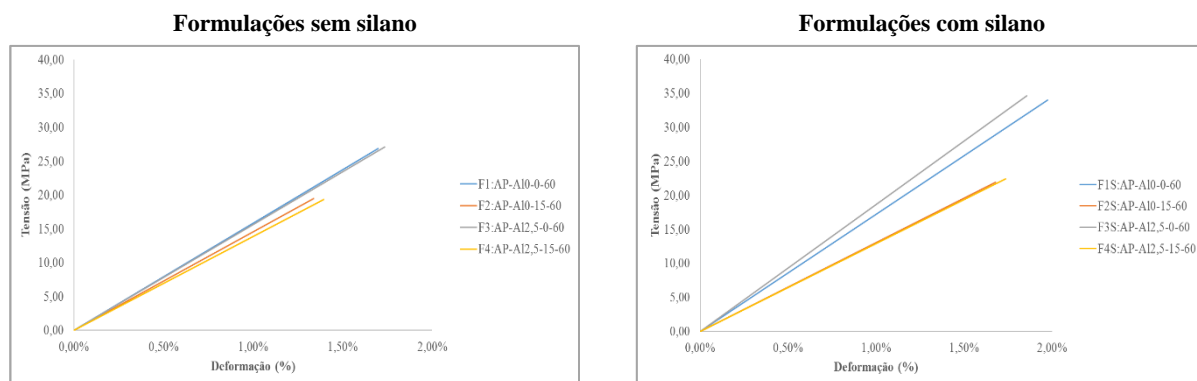
As propriedades mecânicas/físicas foram determinadas por meio de ensaios experimentais de flexão (RILEM CPT PCM-8, 1995) e compressão (UNE-EN 1015: 2000), medição da dureza *Shore D* (ISO 868: 2002) e de determinação da percentagem de volume de vazios (ASTM D2734-94).

Por cada formulação, foram testados 4 provetes em flexão, compressão e para a determinação da percentagem de volume de vazios, e realizadas 5 medições de dureza *Shore D*. Na Tabela 56 sumarizam-se os resultados obtidos nos ensaios mecânicos e físicos.

**Tabela 56 - Resumo dos resultados dos ensaios mecânicos/físicos: Plano Experimental das AP**

Denominação	Resistência à flexão (MPa)	Módulo de elasticidade (GPa)	% Volume de vazios	Resistência à compressão (MPa)	Dureza Shore D
<b>F1</b> AP-A10-0-60	26,85 ± 0,96	1,63 ± 0,20	10,11 ± 0,69	78,40 ± 3,02	86,00 ± 2,35
<b>F2</b> AP-A10-15-60	19,48 ± 1,18	1,50 ± 0,12	14,14 ± 1,11	62,55 ± 6,39	80,00 ± 3,39
<b>F3</b> AP-A12,5-0-60	27,06 ± 0,80	1,61 ± 0,15	9,88 ± 0,88	79,79 ± 2,55	86,40 ± 4,04
<b>F4</b> AP-A12,5-15-60	19,29 ± 1,54	1,42 ± 0,16	15,22 ± 0,71	50,35 ± 2,80	73,80 ± 3,90
<b>F1S</b> AP-A10-0-60-S	33,97 ± 4,91	1,94 ± 0,49	10,92 ± 2,08	96,07 ± 0,66	89,80 ± 4,55
<b>F2S</b> AP-A10-15-60-S	21,93 ± 3,88	1,35 ± 0,25	15,38 ± 1,80	52,35 ± 5,94	83,00 ± 7,21
<b>F3S</b> AP-A12,5-0-60-S	34,65 ± 3,41	1,95 ± 0,10	9,53 ± 2,12	86,20 ± 2,22	85,20 ± 3,27
<b>F4S</b> AP-A12,5-15-60-S	22,42 ± 1,28	1,32 ± 0,18	16,64 ± 0,99	53,07 ± 3,06	70,20 ± 4,49

Na Figura 74 exibem-se os gráficos de tensão/deformação médios obtidos no ensaio de flexão para as formulações sem e com silano. Os gráficos referentes aos ensaios de compressão encontram-se no Anexo III.



**Figura 74 - Gráficos tensão/deformação médios obtidos no ensaio de flexão: Plano experimental de AP**



Os resultados da análise de variância encontram-se nas Tabelas 57 e 58. A análise foi efetuada para um nível de significância de 5%, ou seja, para um nível de confiança de 95%. Para este nível de significância, o valor crítico de F-teste foi de 4,67 (4 provetes) para todos os ensaios exceto o ensaio *Shore D*, cujo valor foi de 4,45 (5 medições).

**Tabela 57 - Resultados da ANOVA para os ensaios mecânicos/físicos: Plano experimental das AP (sem silano)**

	Fatores	GL	SQ	DMQ	F <sub>T</sub>	P (%)		Fatores	GL	SQ	DMQ	F <sub>T</sub>	P (%)
Resistência à flexão (MPa)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,00	0,00	0,00	*	Módulo de elasticidade (GPa)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,01	0,01	0,42	*
	B: %RC	1	229,07	229,07	185,01	92,93		B: %RC	1	0,10	0,10	4,25	18,41
	Erro	13	16,10	1,24	-	-		Erro	13	0,31	0,02	-	-
	Total	15	245,16	-	-	-		Total	15	0,43	-	-	-
%Volume de vazios	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,00	0,00	0,88	*	Resistência à compressão (MPa)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	116,85	116,85	4,02	*
	B: %RC	1	0,01	0,01	107,08	87,70		B: %RC	1	2050,98	2050,98	70,57	79,43
	Erro	13	0,00	0,00	-	-		Erro	13	377,80	29,06	-	-
	Total	15	0,01	-	-	-		Total	15	2545,63	-	-	-
Dureza Shore D	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	42,05	42,05	2,88	*							
	B: %RC	1	432,45	432,45	29,59	57,80							
	Erro	17	248,45	14,61	-	-							
	Total	19	722,95	-	-	-							

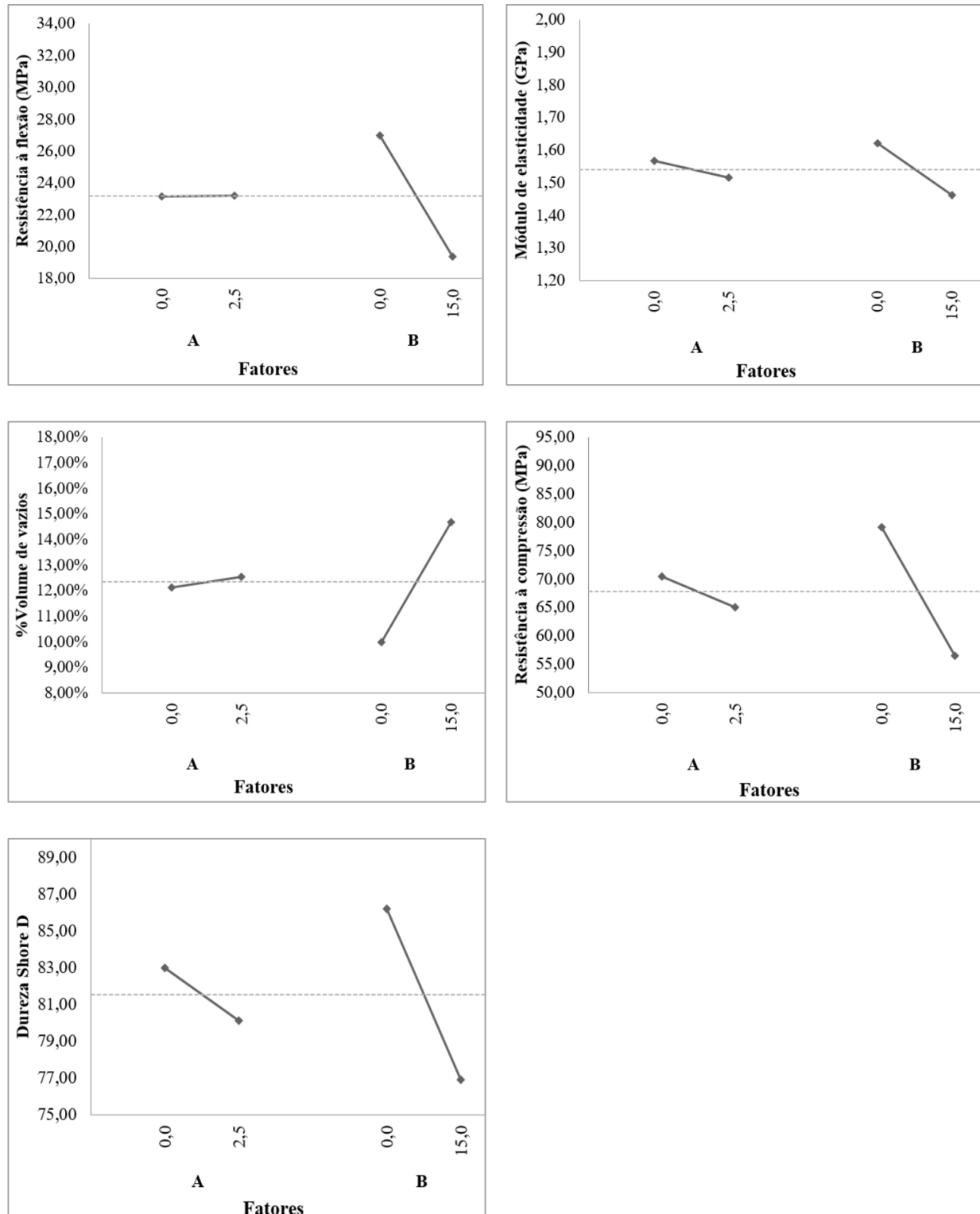
**Nota:** \* A hipótese nula não foi rejeitada para um nível de significância de 5% ( $F_T < F_{Crítico}$ ).

**Tabela 58 - Resultados da ANOVA para os ensaios mecânicos/físicos: Plano experimental das AP (com silano)**

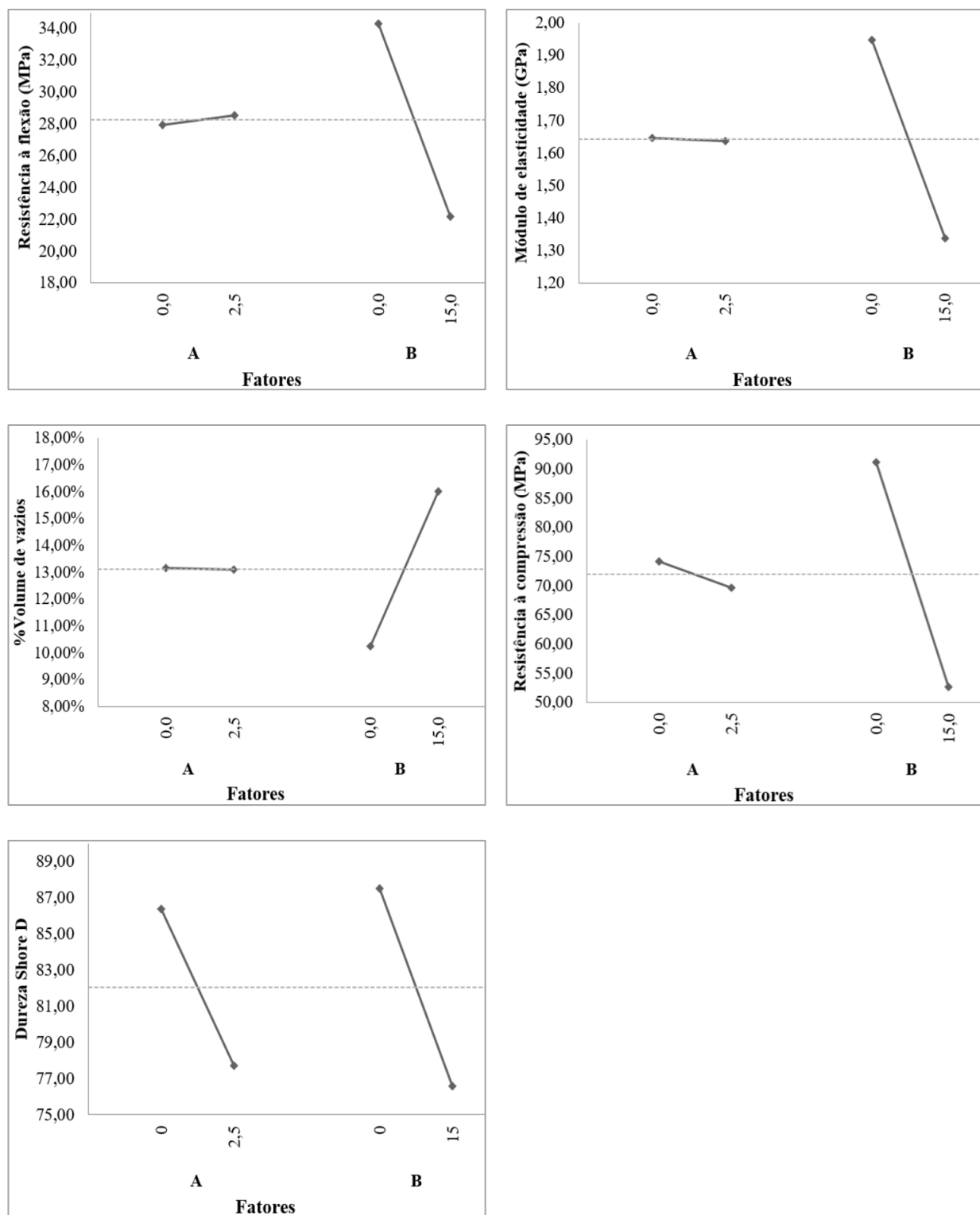
	Fatores	GL	SQ	DMQ	F <sub>T</sub>	P (%)		Fatores	GL	SQ	DMQ	F <sub>T</sub>	P (%)
Resistência à flexão (MPa)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1,39	1,39	0,11	*	Módulo de elasticidade (GPa)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,00	0,00	0,00	*
	B: %RC	1	589,39	589,39	48,75	77,19		B: %RC	1	1,50	1,50	19,04	56,29
	Erro	13	157,17	12,09	-	-		Erro	13	1,02	0,08	-	-
	Total	15	747,94	-	-	-		Total	15	2,52	-	-	-
%Volume de vazios	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	0,00	0,00	0,00	*	Resistência à compressão (MPa)	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	83,80	83,80	4,15	*
	B: %RC	1	0,01	0,01	37,71	72,38		B: %RC	1	5906,45	5906,45	292,55	94,14
	Erro	13	0,00	0,00	-	-		Erro	13	262,47	20,19	-	-
	Total	15	0,02	-	-	-		Total	15	6252,72	-	-	-
Dureza Shore D	A: % Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	378,45	378,45	12,91	23,73							
	B: %RC	1	594,05	594,05	20,26	38,39							
	Erro	17	498,45	29,32	-	-							
	Total	19	1470,95	-	-	-							

**Nota:** \* A hipótese nula não foi rejeitada para um nível de significância de 5% ( $F_T < F_{Crítico}$ ).

Os gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta obtidos em cada um dos ensaios realizados encontram-se ilustrados nas Figuras 75 e 76.



**Figura 75 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta dos ensaios mecânicos/físicos: Plano experimental de AP (sem silano)**



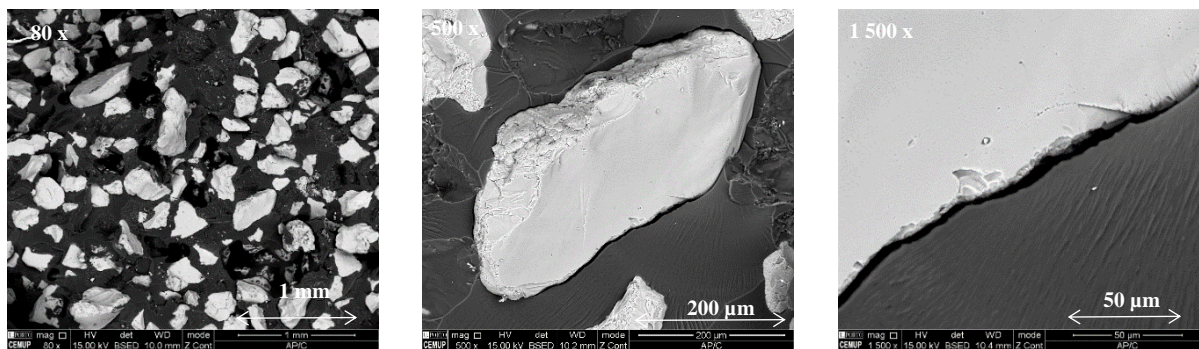
**Figura 76 - Gráficos de resposta dos efeitos principais nos parâmetros de resposta dos ensaios mecânicos/físicos: Plano experimental de AP (com silano)**

Constata-se que as formulações consideradas ótimas são as de controlo (F1 e F1S) e as com a adição de nanoalumina (F3 e F3S).

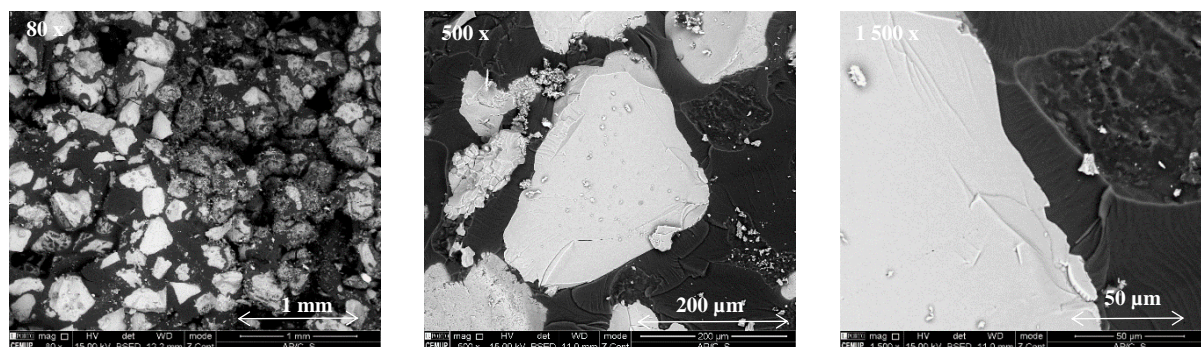
### 5.2.1.3. *Análise morfológica*

De forma similar ao que foi realizado no último plano experimental relativo aos NC, nesta fase de desenvolvimento das AP foram analisadas em SEM e EDS amostras de todas as formulações em estudo bem como os resíduos (camadas intumescentes e cinzas) resultantes do ensaio de cone calorimétrico de algumas formulações.

As SEM realizadas sobre as amostras das formulações de controlo sem e com silano (F1: AP-AI0-0-60 e F1S: AP-AI0-0-60-S, respetivamente) encontram-se nas Figuras 77 e 78.



**Figura 77 - SEM duma amostra da formulação F1 (AP-AI0-0-60): Plano experimental de AP**



**Figura 78 - SEM duma amostra da formulação F1S (AP-AI0-0-60-S): Plano experimental de AP**

Na Figura 79 pode-se observar as imagens obtidas nas SEM da formulação F2: AP-AI0-15-60. As EDS efetuadas à amostra podem ser observadas na Figura 80. Para comparar esta formulação foi realizada a análise da morfologia da formulação equivalente com o agente acoplante de silano (F2S: AP-AI0-15-60-S), que se encontra ilustrada na Figura 81.

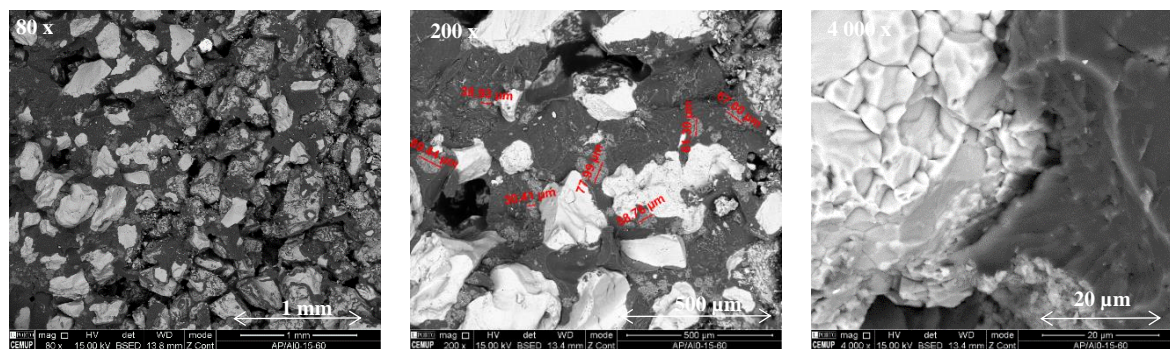


Figura 79 - SEM duma amostra da formulação F2 (AP-AI0-15-60): Plano experimental de AP

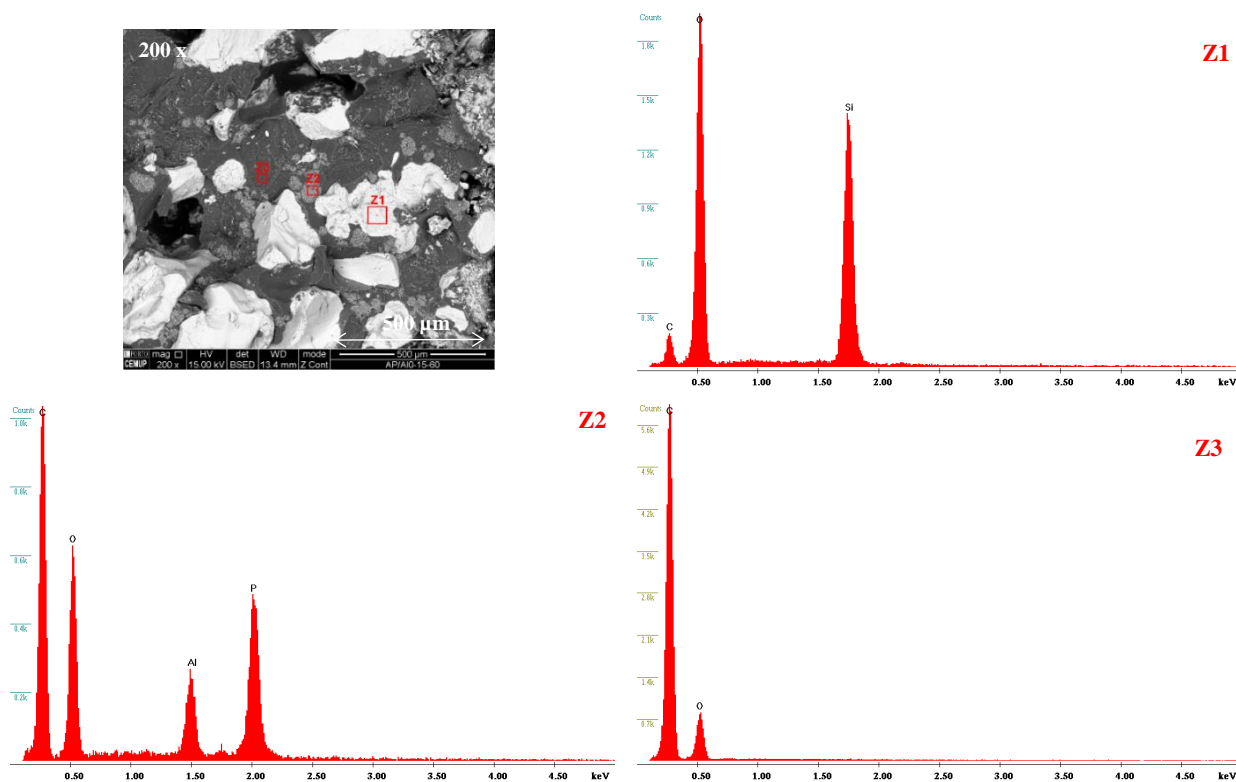


Figura 80 - SEM e EDS duma amostra da formulação F2 (AP-AI0-15-60): Plano experimental de AP

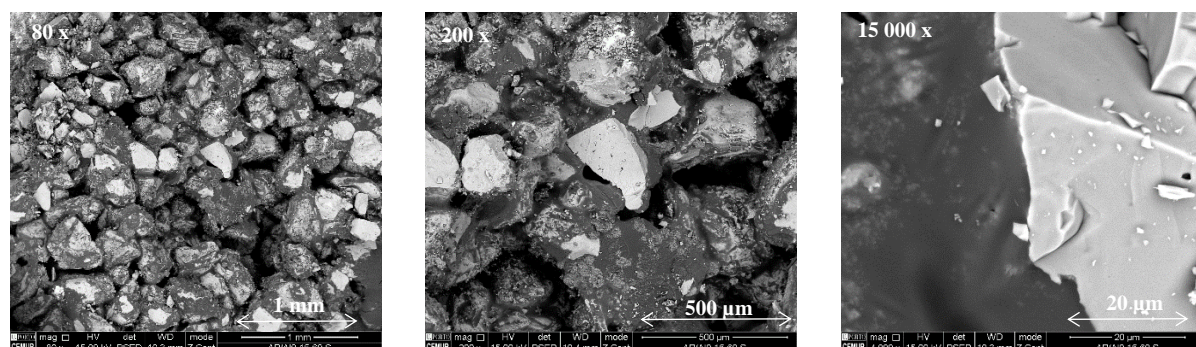


Figura 81 - SEM duma amostra da formulação F2S (AP-AI0-15-60-S): Plano experimental de AP



Nas Figuras 82 e 83 encontram-se as SEM realizadas às formulações que apenas possuíam nanoalumina (F3: AP-Al<sub>2</sub>,5-0-60 e F3S: AP-Al<sub>2</sub>,5-0-60-S).

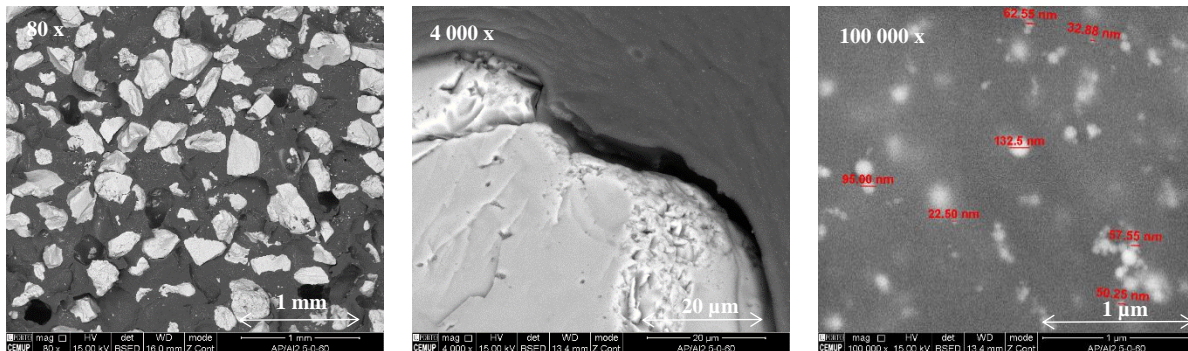


Figura 82 - SEM de amostras da formulação F3 (AP-Al<sub>2</sub>,5-0-60): Plano experimental de AP

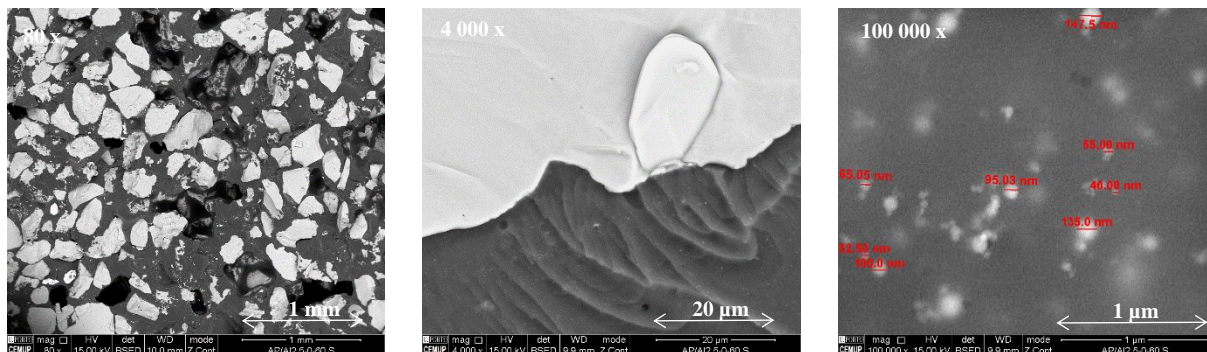


Figura 83 - SEM de amostras da formulação F3S (AP-Al<sub>2</sub>,5-0-60-S): Plano experimental de AP

Por fim foi analisada a morfologia das amostras híbridas, constituídas com RC e NP de alumina sem e com silano (F4 e F4S), como se pode verificar nas Figuras 84 e 85.

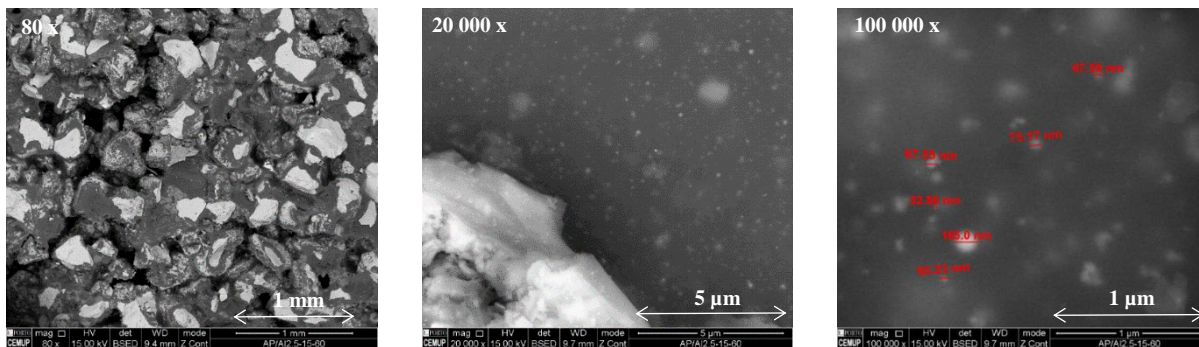
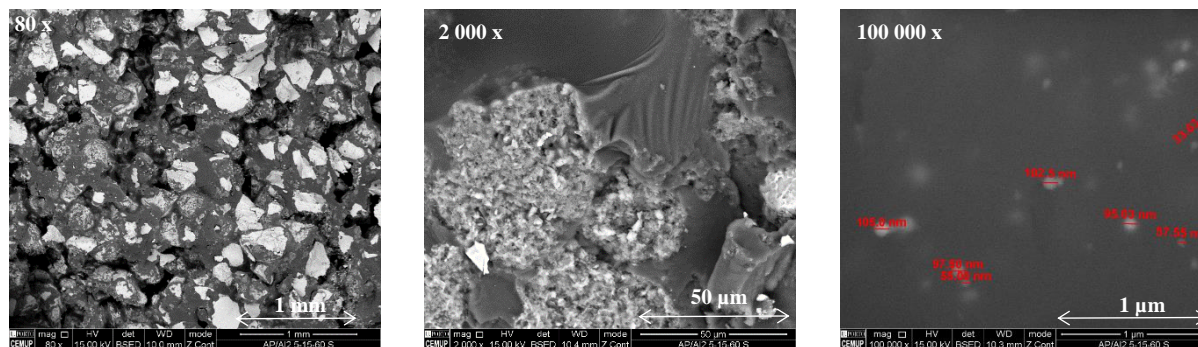


Figura 84 - SEM duma amostra da formulação F4 (AP-Al<sub>2</sub>,5-15-60): Plano experimental de AP



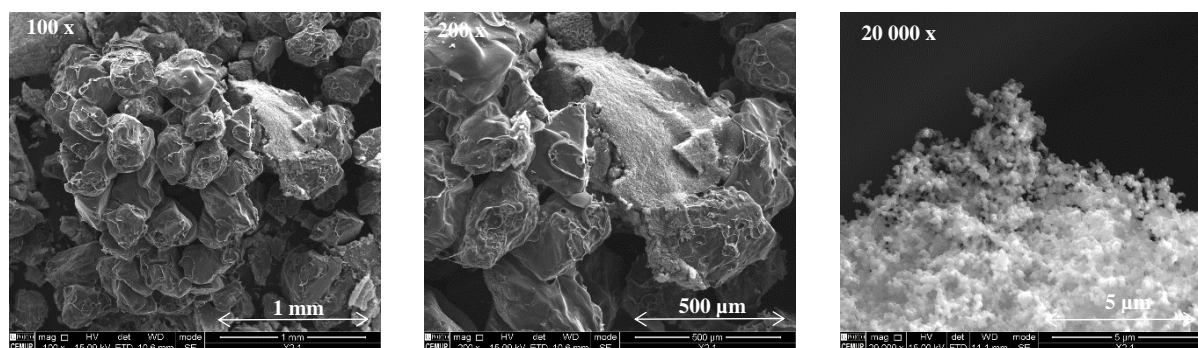
**Figura 85 - SEM duma amostra da formulação F4S (AP-Al<sub>2</sub>,5-15-60-S): Plano experimental de AP**

Nas EDS realizadas na amostra F2 e aos elementos químicos existentes, a zona 1 corresponde à areia, a zona 2 ao RC e a zona 3 é referente à resina. Verifica-se a existência de aglomerados com dimensões micrométricas correspondentes à adição de RC.

Ao examinar as imagens obtidas na SEM das formulações F3 e F3S, verifica-se que as ambas formulações possuem aglomerados nanométricos de dimensões similares, no entanto as partículas nas amostras com o agente acoplante aparentemente estão mais distantes entre si. O mesmo padrão de distribuição é observável nas SEM referentes às formulações F4 e FS4.

Ao comparar as análises morfológicas de todas as amostras sem silano e com silano, verifica-se que existe uma melhor adesão dos agregados à matriz nas formulações modificadas com agente acoplante de silano (atentar às imagens obtidas nas análises SEM com ampliação 1500x das Figuras 77 e 78, referentes às formulações F1/FS1, bem como às imagens com ampliação 4000x das Figuras 79, 81, 82 e 83, referentes às formulações F2/FS2 e F3/FS3).

Os resultados das análises SEM/EDS efetuadas aos resíduos resultantes do ensaio de cone calorimétrico dos provetes relativos às formulações F2, F3, F3S, F4 e F4S encontram-se apresentados nas Figuras 86 à 91.



**Figura 86 - SEM dos resíduos da formulação F2 (AP-A10-15-60) após o ensaio calorimétrico: Plano experimental de AP**



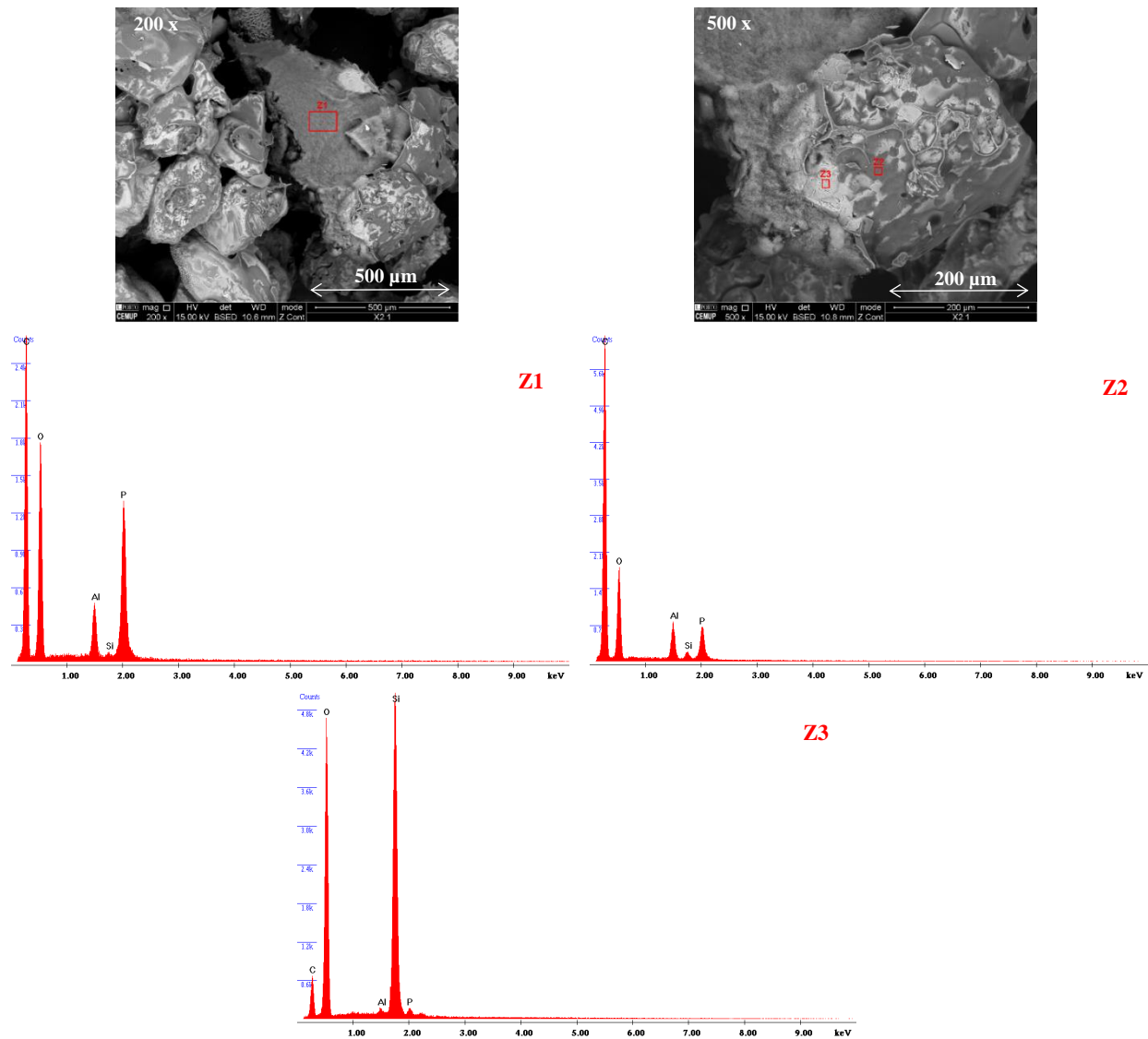


Figura 87 - SEM e EDS dos resíduos da formulação F2 (AP-A10-15-60) após o ensaio calorimétrico: Plano experimental de AP

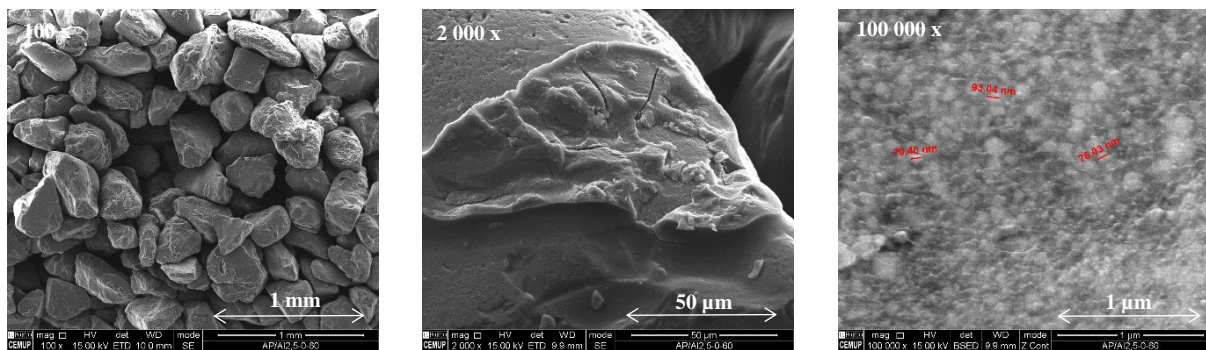


Figura 88 - SEM dos resíduos da formulação F3 (AP-A12,5-0-60) após o ensaio calorimétrico: Plano experimental de AP



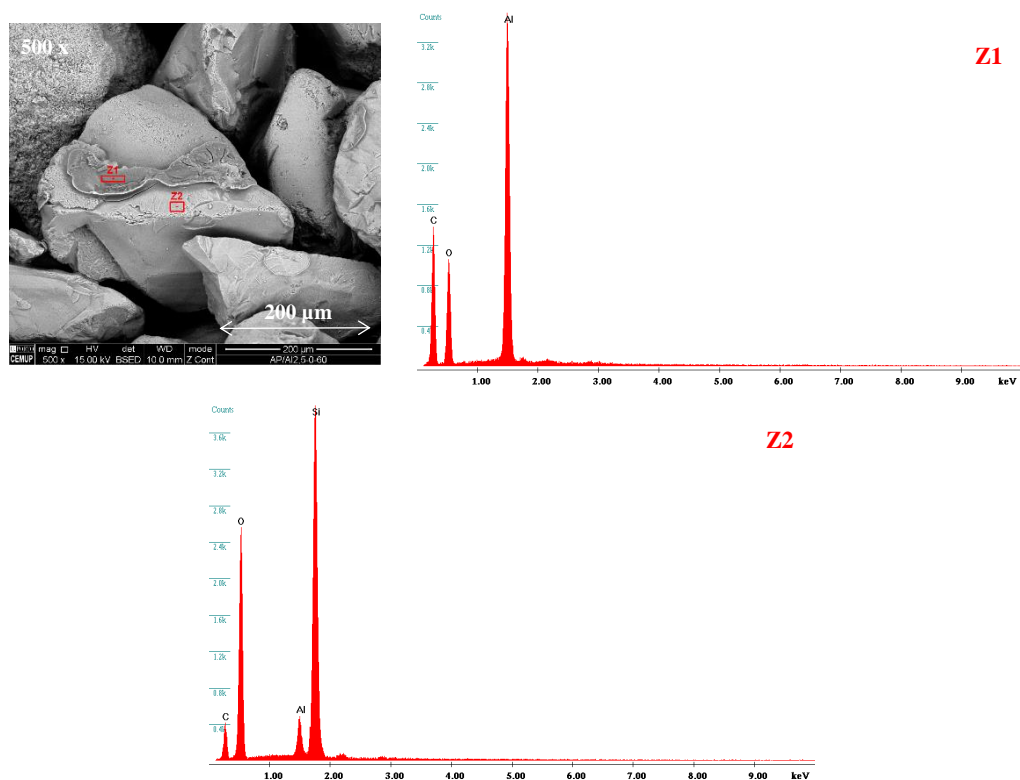


Figura 89 - SEM e EDS dos resíduos da formulação F3 (AP-AI2,5-0-60) após o ensaio calorimétrico: Plano experimental de AP

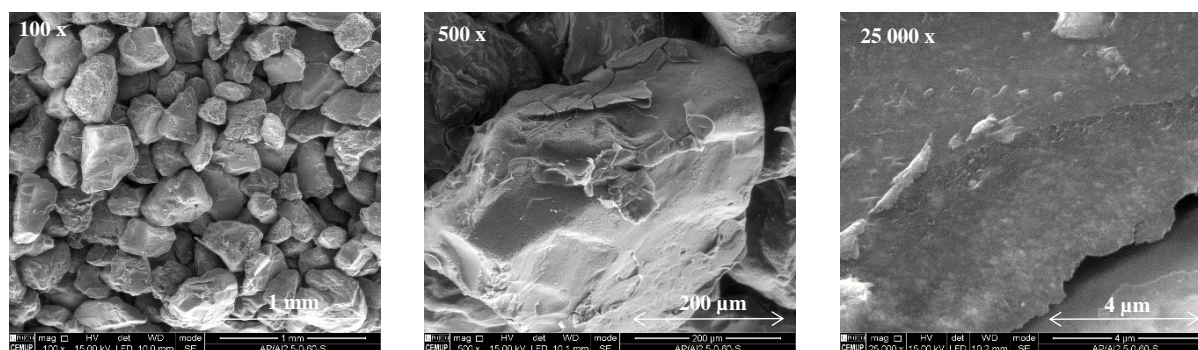


Figura 90 - SEM dos resíduos da formulação F3S (AP-AI2,5-0-60-S) após o ensaio calorimétrico: Plano experimental de AP

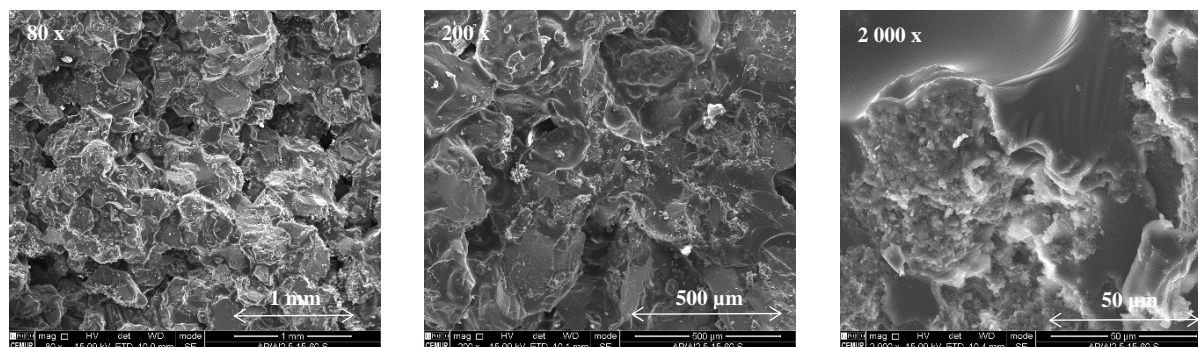


Figura 91 - SEM dos resíduos da formulação F4S (AP-AI2,5-15-60-S) após o ensaio calorimétrico: Plano experimental de AP

Não foi possível analisar a estrutura da camada intumescente que se formou à superfície dos provetes das formulações com adições. A grande quantidade de agregados siliciosos remanescentes após a combustão inviabilizou a recolha de amostras representativas. Contudo, as análises SEM/EDS confirmaram que os resíduos dos provetes após serem submetidos ao ensaio de fogo apresentam os constituintes principais relativos a cada uma das adições aplicadas nas formulações.

## 5.2.2. Análise e discussão

### 5.2.2.1. *Efeito dos fatores no comportamento ao fogo*

Na Tabela 51 apresenta-se o sumário dos resultados obtidos nos ensaios de cone calorimétricos realizado neste plano experimental (variação relativa dos parâmetros: perda total de massa (PM), tempo de ignição (Tig), área específica de extinção (AEE), taxas de libertação de monóxido (TLCO) e dióxido de carbono (TLCO<sub>2</sub>), calor específico de combustão (CEC), libertação total de calor (LTC) e taxas de libertação de calor (valores médios - TLC<sub>Méd</sub> e valores máximos - TLC<sub>Máx</sub>).

Tabela 59 - Variação relativa das propriedades de reação ao fogo										
Formulações		PM	Tig	AEE	TLCO	TLCO <sub>2</sub>	CEC	LTC	TLC <sub>Méd</sub>	TLC <sub>Máx</sub>
<b>F1: AP-AI0-0-60 Vs.</b>	<b>F2: AP-AI0-15-60</b>	-15%	11%	37%	90%	-29%	-26%	-27%	-19%	-34%
	<b>F3: AP-AI2,5-0-60</b>	-1%	-5%	8%	6%	-5%	-15%	-3%	-5%	-8%
	<b>F4: AP-AI2,5-15-60</b>	-21%	29%	27%	78%	-29%	-31%	-37%	-25%	-35%
<b>F1S: AP-AI0-0-60-S Vs.</b>	<b>F2S : AP-AI0-15-60-S</b>	-21%	3%	16%	88%	-33%	-6%	-42%	-22%	-21%
	<b>F3S: AP-AI2,5-0-60-S</b>	-7%	7%	15%	-18%	-4%	-2%	0%	11%	-6%
	<b>F4S : AP-AI2,5-15-60-S</b>	-16%	12%	17%	81%	-34%	-13%	-29%	-24%	-32%
<b>F1: AP-AI0-0-60 Vs. F1S: AP-AI0-0-60-S</b>		2%	3%	2%	2%	-5%	-12%	5%	-5%	-4%
<b>F2: AP-AI0-15-60 Vs. F2S: AP-AI0-15-60-S</b>		-5%	-4%	-14%	1%	-11%	11%	-16%	-9%	15%
<b>F3: AP-AI2,5-0-60 Vs. F3S: AP-AI2,5-0-60-S</b>		-3%	16%	8%	-21%	-5%	0%	8%	11%	-2%
<b>F4: AP-AI2,5-15-60 Vs. F4S: AP-AI2,5-15-60-S</b>		9%	-10%	-6%	4%	-12%	11%	18%	-3%	1%

Relativamente ao efeito dos diferentes fatores no comportamento ao fogo das formulações produzidas no plano experimental de AP verifica-se que:

#### a) Efeito das adições (RC e óxidos):

A incorporação de RC e/ou nanoalumina melhora genericamente os diversos parâmetros de avaliação da reação ao fogo, com exceção da emissão de CO e da área específica de extinção, os quais apresentam valores inferiores para as formulações de controlo (AP1/APS1). Em média, para as formulações de AP com matrizes com adições, as perdas de massa reduzem-se em 13%, os tempos de ignição aumentam 9%, as emissões de dióxido de carbono decrescem 22% e o calor específico de combustão diminui em 15%. Os parâmetros relacionados com a libertação de calor também melhoram significativamente, observando-se decréscimos de 23%, 23% e 14% na libertação total de calor, na taxa máxima e na taxa média de libertação de calor, respetivamente.

As melhorias no comportamento ao fogo são particularmente relevantes para as formulações com incorporação de RC, principalmente quando este é incorporado conjuntamente com nanoalumina,

confirmando o efeito sinérgico da sua ação conjunta. Efetivamente, os melhores resultados absolutos em termos de perda de massa, tempos de ignição, calor efetivo de combustão, emissão de dióxido de carbono, taxa de libertação de calor média e máxima, são obtidos para as formulações com adições híbridas de RC e nanoalumina. Em média, para estas formulações (F4S e F4), observaram-se melhorias de 18%, 20%, 22%, 32% 34% e 25% nesses parâmetros, respetivamente, em relação às formulações de controlo (F1 e F1S).

Pelas análises de variância ANOVA verifica-se que a ‘Percentagem de RC’, independentemente da adição de silano, é praticamente o único fator com influência significativa na variação global das propriedades ao fogo. Os gráficos de resposta demonstram ainda claramente que essa influência é essencialmente positiva (com exceção dos parâmetros já referidos anteriormente: área específica de extinção e emissão de CO).

As formulações com adição isolada de nanoalumina (F3 e F3S) não apresentam, ou apresentam melhorias muito pouco significativas, nas propriedades de reação ao fogo relativamente às quais as formulações que incorporam RC, ou adições híbridas, se mostraram bastante eficientes. Em contrapartida, nas outras propriedades em que as formulações com RC se mostraram ineficazes, ou até mesmo pioraram o desempenho ao fogo, nomeadamente na geração de fumos (AEE) e libertação de monóxido de carbono, a adição isolada de nanoalumina revelou ser o recurso mais eficaz ou menos nefasto (decréscimo médio de 4% na emissão de CO e o menor acréscimo em termos de AEE -12% - relativamente às formulações de controlo).

O RC, quando incorporado na matriz ligante, promove o aumento da geração de fumos e da taxa de libertação de monóxido de carbono das argamassas resultantes, mas este componente também é o principal fator responsável pela melhoria generalizada dos outros parâmetros de resposta ao fogo.

#### b) Efeito do agente acoplante de silano:

A modificação da matriz ligante das AP com silano, contrariamente ao que se verificou no estudo isolado das matrizes NC, não afetou significativamente o comportamento ao fogo das argamassas resultantes, tendo em média, piorado ligeiramente alguns parâmetros de resposta e melhorado outros.

Especificamente, com a incorporação de silano, verificou-se em média um incremento da perda de massa de 0,7%, um acréscimo do calor de combustão de 2,6%, e aumentos de 3,8% e 2,6% no calor total libertado e nos picos das taxas de libertação de calor. Em contrapartida, as formulações com silano apresentaram em média um aumento dos tempos de ignição de 1,2%, uma diminuição das taxas médias de libertação de calor de 1,4%, um decréscimo de 2,8% na geração de fumos, e reduções de 2,3% e 8,4% nas emissões de monóxido e dióxido de carbono.

Com base nos resultados experimentais, aparentemente a presença do agente de silano inibe em parte a elevada geração de fumos provocada pela adição do RC. As formulações com RC e silano (F2S e F4S) apresentam uma diminuição da área específica de extinção de 14% e 6% relativamente às formulações homólogas sem silano (F2 e F4). O mesmo padrão de comportamento já se tinha verificado no estudo das matrizes NC.

### 5.2.2.2. *Efeito dos fatores no comportamento mecânico/físico*

De forma similar ao que foi realizado na análise dos fatores no comportamento ao fogo, na Tabela 60 sumarizam-se os resultados obtidos nos ensaios mecânicos/físicos (variação relativa dos parâmetros de resposta: resistência à flexão ( $\sigma_f$ ), módulo de elasticidade à flexão (Ef), percentagem do volume de vazios (%  $V_v$ ), resistência à compressão ( $\sigma_c$ ) e dureza (H).

**Tabela 60 - Variação relativa das propriedades mecânicas/físicas**

	Formulações	$\sigma_f$	Ef	% $V_v$	$\sigma_c$	H
<b>F1: AP-A10-0-60 Vs.</b>	<b>F2: AP-A10-15-60</b>	-27%	-8%	40%	-20%	-7%
	<b>F3: AP-A12,5-0-60</b>	1%	-1%	-2%	2%	0%
	<b>F4: AP-A12,5-15-60</b>	-28%	-13%	51%	-36%	-14%
<b>F1S: AP-A10-0-60-S Vs.</b>	<b>F2S: AP-A10-15-60-S</b>	-35%	-30%	41%	-46%	-8%
	<b>F3S: AP-A12,5-0-60-S</b>	2%	1%	-13%	-10%	-5%
	<b>F4S: AP-A12,5-15-60-S</b>	-34%	-32%	52%	-45%	-22%
<b>F1: AP-A10-0-60 Vs. F1S: AP-A10-0-60-S</b>		27%	19%	8%	23%	4%
<b>F2: AP-A10-15-60 Vs. F2S: AP-A10-15-60-S</b>		13%	-10%	9%	-16%	4%
<b>F3: AP-A12,5-0-60 Vs. F3S: AP-A12,5-0-60-S</b>		28%	21%	-4%	8%	-1%
<b>F4: AP-A12,5-15-60 Vs. F4S: AP-A12,5-15-60-S</b>		16%	-7%	9%	5%	-5%

Analisando os resultados obtidos nos ensaios mecânicos da fase experimental das AP, constata-se que:

a) Efeito das adições (RC e óxidos):

De forma similar ao que se constatou nos planos experimentais dos NC, as formulações de AP com RC ou de RC combinadas com nano  $Al_2O_3$ , independentemente da adição de silano, continuam a ser as que possuem as maiores reduções a nível do comportamento mecânico comparativamente com as formulações de controlo (F1 e F1S).

O principal fator responsável pelo decréscimo das propriedades mecânicas é a presença do RC, já que nas formulações com adição isolada de nanoalumina (F3/FS3) os desempenhos observados são de uma forma geral similares aos de controlo (F1/FS1), relevando até ligeiras melhorias na resistência à flexão em ambas as séries (1-2%), e na resistência à compressão na série sem silano (2%). As formulações otimizadas relativamente a estes parâmetros, definitivamente, não contêm RC, mas poderão conter ou não 2,5% de nanoalumina.

Estas conclusões e observações são confirmadas pelos gráficos de resposta e pelos resultados das análises de variância. As ANOVA mostram claramente que o fator ‘Percentagem de RC’ é o fator com mais influência, contribuindo com maior peso para a variância global das propriedades em análise. Em contrapartida, o fator ‘Percentagem de nanoalumina’ foi considerado sem efeito estatisticamente significativo na variação das propriedades em análise (com exceção, da dureza *Shore D*, no caso das formulações com silano, em que contribui com quase 24% para a variação global deste parâmetro).

O maior decréscimo das propriedades mecânicas das formulações com RC estará certamente associado ao elevado teor de vazios que estas formulações apresentam. Em média, as formulações com adição isolada de RC (F2/F2S) ou com adição híbrida (F4/F4S) apresentam teores de vazios superiores em 40% e 51%,

respetivamente, em relação às formulações de controlo (F1/F1S). Independentemente da adição de silano, verifica-se que quanto maior é a quantidade absoluta de adições incorporado na matriz, maior é o teor de vazios.

b) Efeito do agente acoplante de silano:

A modificação da matriz das formulações de AP com silano, salvo em alguns casos pontuais, conduz a um aumento das propriedades mecânicas, em particular da resistência à flexão devido a uma maior adesão entre os agregados e a matriz. No entanto, os decréscimos derivados da incorporação das adições são mais significativos na série das formulações modificadas com silano do que na série das formulações não modificadas.

Os maiores incrementos devidos à incorporação de silano ocorrem essencialmente na formulação de controlo e na formulação com adição isolada de nanoalumina. Estas formulações sofrem acréscimos respetivamente de 27% e 28%, 23% e 8%, e 19% e 21%, nas resistências à flexão, à compressão, e no módulo de elasticidade, comparativamente às formulações homólogas sem silano.

Em contrapartida, nas formulações apenas com RC, só ocorrem melhorias com a incorporação de silano nas resistências à flexão, e na dureza *Shore D*. As restantes propriedades mecânicas são afetadas negativamente com a inclusão de silano, indiciando mais uma vez a incompatibilidade entre o agente de silano e o retardante de chama.

Nas formulações híbridas com a adição de silano verifica-se um acréscimo nas propriedades de resistência à flexão (16%) e à compressão (5%), comparativamente às formulações homólogas sem silano. Consta-se que a tenacidade e a dureza são afetadas negativamente com a adição de silano em, 7% e 5%, respetivamente, observando-se cumulativamente um aumento do teor de vazios (9%).

Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos e ao fogo, são corroborados pela análise morfológica realizada nas diferentes amostras. Apesar das formulações com adições possuírem aglomerados de dimensões similares, quer na série com silano quer na série sem silano, verifica-se que a dispersão é mais homogênea no caso das formulações modificadas com silano. Adicionalmente, as análises efetuadas claramente mostram que a ligação na interface agregados/matriz é francamente melhorada com a incorporação do silano, o que terá conduzido à melhoria generalizada das propriedades mecânicas destas formulações.

### **5.3. Considerações finais**

As formulações de AP que demonstraram melhor comportamento frente ao fogo foram as formulações cuja matriz ligante foi modificada com a adição conjunta de RC (15%) e nanoalumina (2,5%), tendo sido observados efeitos sinérgicos nos mecanismos de supressão ao fogo. As formulações com adição isolada de RC também se mostraram bastante eficazes em termos de melhorar o comportamento ao fogo.

Analisando as classificações de reação ao fogo das formulações pode-se estimar que as formulações de AP obtêm classificações de reação ao fogo superiores ( $\geq C$  e  $V_0$ ), tendo em conta os parâmetros analisados no

ensaio de cone calorimétrico e os resultados obtidos na fase anterior no que diz respeito aos NC ( $\geq D$  e  $V_1$ ). Analisando as classificações que comumente estes materiais de base polimérica possuem ( $\leq E$  ou sem classificação), pode-se concluir que as melhorias alcançadas foram satisfatórias.

Contudo, e independentemente da adição de silano, a incorporação de RC, isoladamente ou na forma de adição híbrida, conduz a reduções significantes nas resistências à flexão e compressão, módulo de elasticidade e dureza *Shore D* das argamassas resultantes. O principal fator responsável pelo decréscimo das propriedades mecânicas é a presença do RC, já que nas formulações com adição isolada de nanoalumina, verificam-se ligeiras melhorias ou decréscimos bastante ligeiros ou até mesmo irrelevantes. As formulações otimizadas relativamente a estes parâmetros, definitivamente, não contêm RC, mas poderão conter ou não 2,5% de nanoalumina.

O forte decréscimo das propriedades mecânicas das formulações com a inclusão do RC está aparentemente associado ao aumento do teor de vazios que o próprio RC promove no seio da mistura. Independentemente da adição de silano, verifica-se que quanto maior é a quantidade absoluta de cargas incorporados na matriz, maior é o teor de vazios.

A modificação da matriz polimérica com silano conduz a um aumento generalizado de todos os parâmetros de resposta em análise, principalmente da resistência à flexão, devido a uma maior adesão entre os agregados e a matriz, como se verificou posteriormente através de análises SEM efetuadas sobre as amostras das formulações. Os maiores incrementos com a incorporação de silano ocorrem essencialmente na formulação de controlo.

Das formulações produzidas, as mais promissoras, isto é, as que conduzem a uma melhor relação de compromisso entre as propriedades de reação ao fogo e as mecânicas, são as que possuem a adição conjunta de nano alumina e RC. No entanto é de ressaltar que estas formulações com adições à nanoescala ainda podem ser melhoradas com aferimento do processo produtivo com vista a uma melhoria do nível de dispersão.

Outro fator que se deve ter em conta, para criar um produto viável são os custos associados aos mesmos. Na Tabela 61 apresentam-se os custos base das principais matérias-primas (valores base indicados pelos fornecedores) utilizadas durante a produção das diferentes formulações correspondentes ao plano experimental das AP.

<b>Tabela 61 - Custos das matérias-primas base usadas na produção das AP</b>	
<b>Matérias-primas</b>	<b>Custos sem IVA e transporte (€/kg)</b>
<b>Resina</b>	4,35
<b>Acelerador Co 1%</b>	10,30
<b>Catalisador</b>	13,70
<b>Agente acoplante de silano</b>	45,00
<b>Areia SP 55</b>	0,09
<b>Nanoalumina, NanoDur (99,5%)</b>	378,00
<b>Exolit OP 1240</b>	7,60

Tendo em consideração as percentagens das matérias-primas utilizadas, verifica-se que as AP com NM representam praticamente ao triplo do custo das respetivas formulações de controlo. Com o aferimento do processo produtivo (e.g., aumento do tempo de mistura por ultrassons e utilização de processos de mistura/moldação assistidos por vácuo), a sequente melhoria de propriedades poderá justificar o acréscimo de custos associado ao uso de NM nas formulações.

## **5.4. Referências**

ASTM D 2734 – 94, 1994. Standard Test Methods for Void Content of Reinforced Plastics. ASTM International, American Society of Testing Materials.

ISO 5660-1: 2002. Reaction-to-fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate - Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method). ISO Standard, International Organization for Standardization.

ISO 5660-1: 2002. Reaction-to-fire tests - Heat release, smoke production and mass loss rate - Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method). ISO Standard, International Organization for Standardization.

ISO 868: 2003. Plastics and ebonite - Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness). ISO Standard, International Organization for Standardization.

RILEM-CPT PCM-8, 1995. Method of test for flexural strength and deflection of polymer-modified mortar. TC113 –Technical Committee 113, International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures.

UNE-EN 1015-11:2000. Métodos de ensayo de los morteros para albañilería. Parte 11: Determinación de la resistencia a flexión y a compresión del mortero endurecido. AENOR Asociación Española de Normalización y Certificación.





## CAPÍTULO 6: SEGURANÇA OCUPACIONAL

Na análise dos riscos inerentes à manipulação de materiais na escala nano, há uma grande dificuldade na avaliação efetiva dos riscos associados, mormente por não existir um conhecimento suficiente sobre a toxicidade de uma imensa maioria dos nanomateriais que são utilizados de modo a estabelecer limites de exposição. Perante esta lacuna efetiva, tanto ao nível do conhecimento como ao nível técnico, têm vindo a ser propostos por vários autores métodos semiquantitativos para a avaliação do risco inerente a vários tipos de exposição. No entanto nenhum desses métodos apresentou validação efetiva de nenhum tipo. Neste estudo em particular, a avaliação do risco foi efetuada através de 7 dessas metodologias semiquantitativas e foram recolhidas e analisadas amostras por 3 equipamentos de medição de partículas. Verificou-se que os métodos semiquantitativos de avaliação de risco utilizados não tiveram resultados totalmente convergentes, enquanto as amostragens quantitativas conduziram a resultados similares. Com base nos resultados obtidos pelo conjunto dos métodos, pode considerar-se que a produção de NC e/ou AP de matriz NC é, de forma geral, um trabalho de risco médio. De acordo com as diversas metodologias adotadas, verificou-se que as medidas de proteção geral e individual adotadas foram adequadas. Conclui-se ainda que os riscos eventualmente existentes para o consumidor são reduzidos, visto que o produto final possui apenas uma quantidade reduzida de NM que se encontram aprisionadas dentro de uma matriz sólida, sendo a probabilidade de libertação das mesmas muito reduzida.

### 6.1. Introdução

No âmbito das novas tecnologias, como a nanotecnologia, a manipulação e exposição a agentes químicos e resinas são considerados riscos emergentes que precisam ser analisados e estudados o quanto antes. Exemplos do passado já demonstraram que novas tecnologias e produtos podem produzir impactos negativos nos seres humanos e ambiente, como a radiação (cuja primeira vítima mortal relatada foi a própria Marie Curie). O amianto é também um exemplo claro dessa mesma utilização, sem uma avaliação efetiva dos potenciais efeitos negativos a médio e longo prazo.

A melhor forma de conseguir analisar os novos riscos é no início do processo evolutivo dos mesmos, isto é a uma escala laboratorial, para posteriormente ser mais fácil passar às metodologias e processos preventivos, controlo e de proteção para a indústria.

A exposição ocupacional pode ocorrer ao longo do ciclo de vida dos nanomateriais (NM) e dos nanoprodutos desde o seu desenvolvimento (pequena escala) à produção em série (grande escala). Continuam a existir muitas dúvidas e incertezas relativamente à perigosidade dos NM e dos potenciais ou reais riscos de exposição dos trabalhadores que os produzem e/ou manipulam, atendendo a que os poucos estudos realizados até à data estão associados apenas a exposições relativamente curtas (<90 dias) e por inalação (Schulte *et al.*, 2010; Som *et al.*, 2011).

Devido às incertezas ainda existentes relativas aos impactos dos NM deve-se adotar uma postura proactiva de precaução. Atendendo a que não é possível quantificar diretamente o risco inerente ao processamento de NM deve-se combinar metodologias de avaliação semiquantitativas e quantitativas para compreender melhor as alterações, exposições e riscos inerentes à manipulação destes materiais.

## 6.2. Resultados

### 6.2.1. Métodos semiquantitativos

As metodologias semiquantitativas de avaliação de riscos têm sido amplamente utilizadas nas últimas décadas de forma a facilitar a implementação de estratégias de gestão de risco. A produção e a utilização de NM trouxe novos riscos ainda não totalmente conhecidos. Neste contexto de incerteza, a abordagem das metodologias semiquantitativas pode ser muito útil como uma abordagem de precaução/prevenção. As informações relativas às diversas tarefas executadas e à natureza das partículas utilizadas são de grande importância para o resultado da avaliação dos riscos. Verifica-se que ao longo da produção dos NC, os NM possuem diversos estados: na pré-produção (transporte, pesagem e adição) os NM estão numa fase sólida (em pó); na produção em si (mistura e vazamento da mistura nos moldes) os NM encontram-se numa suspensão líquida; e na última fase, que corresponde à pós-produção, os NM estão incorporados numa matriz sólida. Os óxidos utilizados são materiais relativamente inertes. Constata-se, no entanto, que estes podem provocar ligeira irritação respiratória, ocular e/ou dérmica, sendo que o  $Mg(OH)_2$  possui uma toxicidade subaguda (NanoAmor, 2012).

Para a avaliação do risco admitiram-se os seguintes pressupostos: a) os NM utilizados são materiais não-solúveis, não fibrosos e que não existem dados relativos se as suas partículas constituintes são cancerígenas, mutagénicas, e/ou tóxicas para a reprodução; b) partindo do princípio de que os materiais à nanoescala são mais reativos do que o seu material à microescala, considerou-se que os nano/micro óxidos  $Al_2O_3$ ,  $Mg(OH)_2$  e  $SiO_2$  são mais reativos do que os seus materiais de origem; e c) tendo sido observado que as partículas se aglomeraram muito facilmente quando misturadas na resina, considerou-se que o processo de aglomeração também ocorre na presença dum fluido gasoso; no entanto, como apreciação preventiva, considerou-se que pode ocorrer libertação accidental de NM para atmosfera de trabalho e que esta libertação pode ocorrer em qualquer uma das fases do processo produtivo. Tendo em consideração estes pressupostos, foram aplicadas as diversas metodologias de avaliação de risco descritas no Capítulo 3 relativamente ao processamento dos NC e AP produzidas ao longo deste estudo. Como para a produção destes materiais, ao longo dos vários planos experimentais, foram utilizados tempos de mistura/processamento diferentes bem como quantidades de NM variáveis, por questões de simplificação, no âmbito da avaliação de risco analisaram-se apenas as combinações mais gravosas de exposição, correspondentes à quantidade máxima utilizada ( $\approx 30,0g$ ) de NM e ao tempo máximo de manipulação ( $\approx 2h30$ ). A exposição máxima relativa a NM que pode ocorrer corresponde à totalidade das embalagens adquiridas, que é de 500g, sendo que só pode ocorrer durante a pesagem dos NM. Em termos de frequência produtiva, sendo o presente caso um estudo de investigação, a produção não possuiu um ritmo convencional e constante ao longo de todo o estudo. Em cada fase do estudo (plano experimental) a produção teve normalmente um ritmo correspondente a 1 formulação por dia; no entanto, o espaço temporal entre fases ou planos experimentais variou entre 1 semana a vários meses. Como foram realizadas um total de 46 formulações, considerou-se em termos de análise de avaliação de risco que a frequência ponderada de produção correspondeu à produção de uma formulação por semana.

Como já foi mencionado no capítulo 3, foram utilizadas sete metodologias distintas de avaliação semiquantitativa neste estudo: *French Agency for Food, Environmental and Occupational Health & Safety*

method (ANSES), Control Banding Nanotool (CB Nanotool), Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne method (EPFL), Guidance working safely with nanomaterials and nanoproducts (GWSNN), Istituto Superiore per la Prevenzione e la Sicurezza del Lavoro, Italy method (ISPESL), Precautionary Matrix for Synthetic Nanomaterials (PMSN) e Stoffenmanager Nano.

Os resultados da avaliação realizada por cada metodologia encontram-se sumariamente descritos nas Tabelas 62 à 68.

Tabela 62 - Avaliação de riscos: ANSES

Fases de avaliação	Pré-produção			Produção			Pós-produção		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
Classificação e rotulagem	HB1	HB2	HB1	HB1	HB2	HB1	HB1	HB2	HB1
Incremento de acordo com o material de referência	HB1+2	HB2+2	HB1+2	HB1+2	HB2+2	HB1+2	HB1+2	HB2+2	HB1+2
Estado físico	EP3	EP3	EP3	EP2	EP2	EP2	EP1	EP1	EP1
Risco	CL2	CL3	CL2	CL1	CL2	CL1	CL1	CL2	CL1

\*Avaliação igual para os NC e AP

Tabela 63 - Avaliação de riscos: CB Nanotool

		Pré-produção			Produção			Pós-produção		
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
Material de referência	VLE (mg.m <sup>-3</sup> )	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Carcinogenicidade	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Toxicidade reprodutiva	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Mutagenicidade	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Toxicidade dérmica	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Provoca asma	0	4	0	0	4	0	0	4	0
Nanomaterial	Reatividade da superfície	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
	Forma da partícula	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	Tamanho da partícula	0	5	0	0	5	0	0	5	0
	Solubilidade	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	Carcinogenicidade	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
	Toxicidade reprodutiva	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
	Mutagenicidade	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
	Toxicidade dérmica	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
	Provoca asma	4,5	6	4,5	4,5	6	4,5	4,5	6	4,5
	Gravidade	45	45	56	45	45	56	45	45	56
Exposição	Quantidade usada	25	25	25	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
	Pulverulência/névoa	30	30	30	7,5	7,5	7,5	15	15	15
	N.º de trabalhadores	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Frequência da operação	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	Duração da operação	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	Probabilidade	80	80	75	45	45	45	52,5	52,5	53
	Risco	RL3	RL3	RL3	RL1	RL1	RL2	RL2	RL2	RL2

\*Avaliação igual para os NC e AP

Tabela 64 - Avaliação de riscos: EPFL

	Pré-produção			Produção			Pós-produção		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
Processo	Não isolado								
Estado físico	Pó			Suspensão			Matriz		
Descrição	Uso de NM			Possibilidade de libertar poeiras					
	>10 mg			Não isolado			Pó		
	Partículas aglomerarem-se			Pó			Uso de NM		
				Uso de NM			>10 mg		
				>10 mg			Partículas aglomerarem-se		
				Partículas aglomerarem-se			Partículas aglomerarem-se		
Risco	Nano2	Nano2	Nano2	Nano2	Nano2	Nano2	Nano2	Nano2	Nano2

\*Avaliação igual para os NC e AP

Tabela 65 - Avaliação de riscos: GWSNN

	Pré-produção			Produção			Pós-produção		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
<b>Perigo</b>	2	2	2	2	2	2	2	2	2
<b>Exposição</b>	3	3	3	3	3	3	2	2	2
<b>Risco</b>	<b>C</b>	<b>C</b>	<b>C</b>	<b>B</b>	<b>B</b>	<b>B</b>	<b>B</b>	<b>B</b>	<b>B</b>

\*Avaliação igual para os NC e AP

Tabela 66 - Avaliação de riscos: ISPEL

Fatores	Pré-produção			Produção			Pós-produção		
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
<b>A - N.º de trabalhadores expostos</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>B - Frequência da exposição</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>C - Dimensões das NP</b>	2	2	1	2	2	1	2	2	1
<b>D - Comportamento das NP</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>E - Frequência da manipulação direta</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>F - Eficácia dos EPI</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>G - Organização dos processos/trabalhos</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>H - Características toxicológicas</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>I - Risco de incêndio e explosão</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1
<b>J - Adequação dos espaços de trabalho e instalações</b>	NC:1; AP:3	1	1	NC:1; AP:3	1	1	NC:1; AP:3	1	1
<b>Σ(A J)</b>	NC:11; AP:13	11	10	NC:11; AP:13	11	10	NC:11; AP:13	11	10
<b>Fator de correção</b>	2	2	2	2	2	2	2	2	2
<b>Avaliação do Risco</b>	NC:22; AP:26	22	20	NC:22; AP:26	22	20	NC:22; AP:26	22	20
<b>Nível do Risco</b>	NC e AP: Médio	Médio	Médio	NC e AP: Médio	Médio	Médio	NC e AP: Médio	Médio	Médio

Tabela 67 - Avaliação de riscos: PMSN

		Pré-produção			Produção			Pós-produção		
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
<b>Informação geral</b>	<b>Cenário</b> NM revestidos Dimensões (nm)	Trabalhadores Não <10 <10 <50 <10 <10 <50 <10 <10 <50 0 0 0 0 0 0 0 0 0								
<b>Relevância</b>	Fulerenos, grafeno ou nanotubos Aglomerados	Não <500nm								
<b>Incertezas</b>	Origem conhecida Informação disponível Utilizadores têm conhecimento Impurezas conhecidas	Sim Sim Sim Sim								
<b>Efeitos</b>	Redução e oxidação Atividade catalítica Formação de radicais Reações inflamatórias Estabilidade dentro de um corpo Estabilidade dentro de um corpo das partículas primárias	Desconhecida Desconhecida Desconhecida Baixas Médias Baixas Baixas Médias Baixas Desconhecida Desconhecida								
<b>Exposição</b>	Estado do material Exposição máxima Pior caso Frequência	Ar <10 mm Líquido >12mg >120 mg 12 - 120 mg Semanal Numa matriz mas podem libertar-se acidentalmente								
<b>Ambiente</b>	Quantidade de resíduos de NM/ano	<5kg								
<b>Precaução</b>	Trabalhadores Trabalhadores (pior caso) Ambiente	405 485 9	2025 2430 45	405 485 9	41 49 9	203 243 45	41 49 9	4 5 9	20 24 45	4 5 9
<b>Classificação</b>	Trabalhadores Trabalhadores (pior caso) Ambiente	B B A	B B B	B B A	B B A	B B B	B B A	A A A	A B B	A A A
*Avaliação igual para os NC e AP										
<b>Consumidores</b>	Produto: NC ou AP Estado Quantidade diária utilizada Frequência utilizada	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mg(OH) <sub>2</sub> SiO <sub>2</sub> Numa matriz mas podem libertar-se acidentalmente Desconhecida Desconhecida								
<b>Ambiente</b>	Quantidade de NM nos produtos/ano Quantidade de produtos com NM deitados fora/ano	Desconhecida Desconhecida								
<b>Precaução</b>	Consumidores Ambiente	7 81	36 405	7 81						
<b>Classificação</b>	Consumidores Ambiente	A B	B B	A B						

Tabela 68 - Avaliação de riscos: Stoffenmanager Nano

		Pré-produção			Produção			Pós-produção		
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
Informação geral	Origem	Manipulação de NM			Manipulação de NM (embebidos numa solução)			Manipulação de NM (embebidos em produtos)		
Características do produto	Produto	Pó								
	Empoeiramento	Médio								
	Humidade	Seco (<5%)			>10%					
	Concentração do NM	100%			NC: 5%; AP: 1%			NC: 5%; AP: 1%		
	Contém fibras	Não								
	Perigos respiratórios	Iritante	Tóxico subagudo	Iritante	Iritante	Tóxico subagudo	Iritante	Iritante	Tóxico subagudo	Iritante
	Nº de trabalhadores	1								
	Quantidade usada/ano (kg)	1,5								
Manipulação / Processo	Caraterização da tarefa	Uso de quantidades médias			Uso de quantidades baixas					
	Duração da tarefa	>30 min			>2h					
	Distância entre o trabalhador e tarefa <1m	Sim								
	Existe mais algum trabalhador	Não								
Área de trabalho	Limpeza diária	Sim								
	Manutenção mensal	Sim								
	Volume da sala	<100m³								
	Ventilação	Natural e mecânica								
Medidas proteção geral e individual	Medidas gerais	NC: <i>Hotte</i> ; AP: Nenhuma medida		<i>Hotte</i>	NC: <i>Hotte</i> ; AP: Nenhuma medida		<i>Hotte</i>	NC: <i>Hotte</i> ; AP: Nenhuma medida		<i>Hotte</i>
	Medidas individuais	Meia máscara com filtros P3								
Classe	Perigo	NC: B; AP: B	C	B	-	-	-	-	-	-
	Tempo ponderado de exposição	NC: 1; AP: 2	1	1	NC: 1; AP: 1	1	1	NC: 1; AP: 1	1	1
	Tempo ponderado de risco	NC: 3; AP: 3	3	3	NC: 3; AP: 3	3	3	NC: 3; AP: 3	3	3
	Tempo ponderado de exposição	NC: 2; AP: 3	2	2	NC:1; AP: 1	1	1	NC:1; AP: 1	1	1
	Risco ponderado	NC: 3; AP: 2	2	3	NC: 3; AP: 3	3	3	NC: 3; AP: 3	3	3

**Nota:** O método Stoffenmanager Nano apenas considera a utilização de NM em pó, não permitindo uma análise dos riscos considerando NM num líquido ou dentro de uma matriz. Tendo em consideração esta limitação considerou-se que os NM possuíam um teor de humidade superior a10% visto estarem “envolvidos” numa resina.

### 6.2.2. Métodos quantitativos

Em termos de métodos quantitativos de avaliação de risco foram apenas realizadas medições das poeiras através do *dust trak monitor*, do contador de partículas por condensação e com um amostrador gravimétrico (com filtros de membrana de éster de celulose e de quartzo). Estes métodos de avaliação só foram aplicados relativamente ao processamento das AP, as quais já englobam o processamento da matriz NC. A medição de poeiras através do *dust track monitor* foi efetuada para todas as formulações do plano experimental de AP (com e sem silano), enquanto a medição com o contador de partículas só foi efetuada para as formulações de AP sem silano, e a realizada com o amostrador gravimétrico foi apenas efetuada aquando a produção da formulação F4 (AP-AI2,5-15-60).

O laboratório utilizado para a produção das AP é um espaço sem janelas e encontra-se dentro de outro laboratório (Figura 92). O laboratório possui uma área de 18 m<sup>2</sup> e um volume total de 63 m<sup>3</sup>. A grelha de exaustão/ventilação, localizada na parte superior à parede oposta à porta, possui 0.085 m<sup>2</sup> de área e uma velocidade média de serviço de 1,5 m/s.

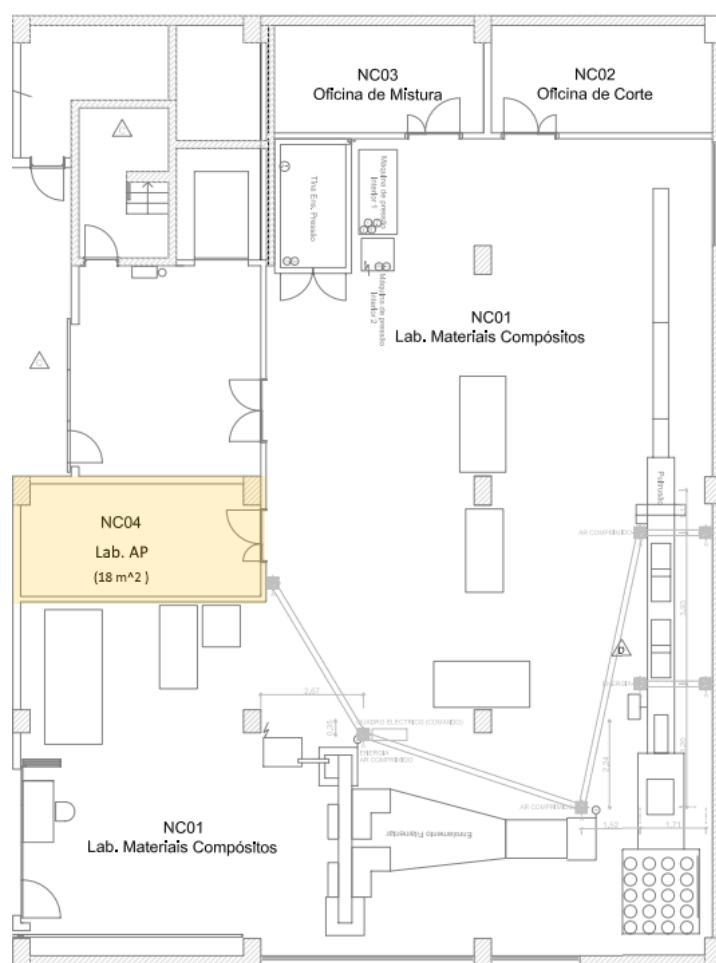


Figura 92 - Localização e planta do laboratório de AP

As principais tarefas realizadas durante a produção das AP seguiram de forma geral os seguintes passos sequenciais:

- Pré-produção:
  - i. Colocação dos EPI;
  - ii. Pesagem da resina;
  - iii. Pesagem das adições (NP e/ou RC) e da areia;
  - iv. Preparação dos moldes (limpeza e aplicação do desmoldante);
  - v. Pesagem do acelerador, catalisador e agente acoplante de silano;
- Produção:
  - vi. Pré-mistura manual da resina com as adições;
  - vii. Mistura com ultrassons da resina modificada;
  - viii. Adição e mistura manual do acelerador, agente acoplante de silano e catalisador;
  - ix. Mistura da resina modificada com os agregados no misturador mecânico;
  - x. Vazamento e moldação manual da mistura resultante;
  - xi. Colocação dos moldes na estufa;
- Pós-produção:
  - xii. Limpeza das ferramentas de mistura e utensílios com acetona;
  - xiii. Limpeza da bancada e preparação da mesma para a próxima produção;
  - xiv. Limpeza dos acessórios usados que estiveram em contato apenas com a resina não modificada;
  - xv. Limpeza do pavimento;
  - xvi. Recolha de resíduos;
  - xvii. Retirada dos EPI e limpeza dos mesmos;
  - xviii. Armazenamento e arrumação de todos os materiais, utensílios e equipamentos utilizados.

Em média foram despendidos um total de 150 minutos para a realização de todas estas tarefas, sendo que nas produções das formulações de NC existiu uma redução aproximada de 30 minutos.

#### *6.2.2.1. Resultados do dust trak monitor*

De forma a ter uma medição de referência do nível de poeiras realizou-se previamente uma medição de controlo correspondendo ao laboratório sem nenhuma atividade durante 8 h (Figura 93). A leitura máxima observada durante a medição de controlo foi de 0,041 mg/m<sup>3</sup>, tendo-se obtido uma média de 0,033 mg/m<sup>3</sup> durante o período total de leitura (8h).

Os resultados obtidos relativos às medições realizadas durante a produção das diferentes formulações de AP ( $\approx$ 2h30), sem e com o agente acoplante de silano, podem ser observados respetivamente nas Figuras 94 e 95. Na Tabela 69 destacam-se os primeiros e últimos valores das medições realizadas, os valores médios, mínimos e máximos relativos à emissão de poeiras durante a produção da AP, com indicação das tarefas que originaram as leituras máximas observadas.



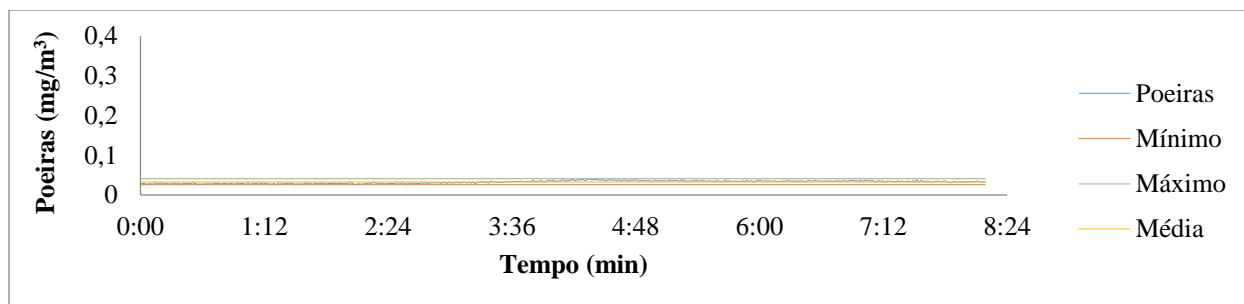


Figura 93 - Gráfico resultante da medição de poeiras com o *dust track monitor* durante 8h sem produção

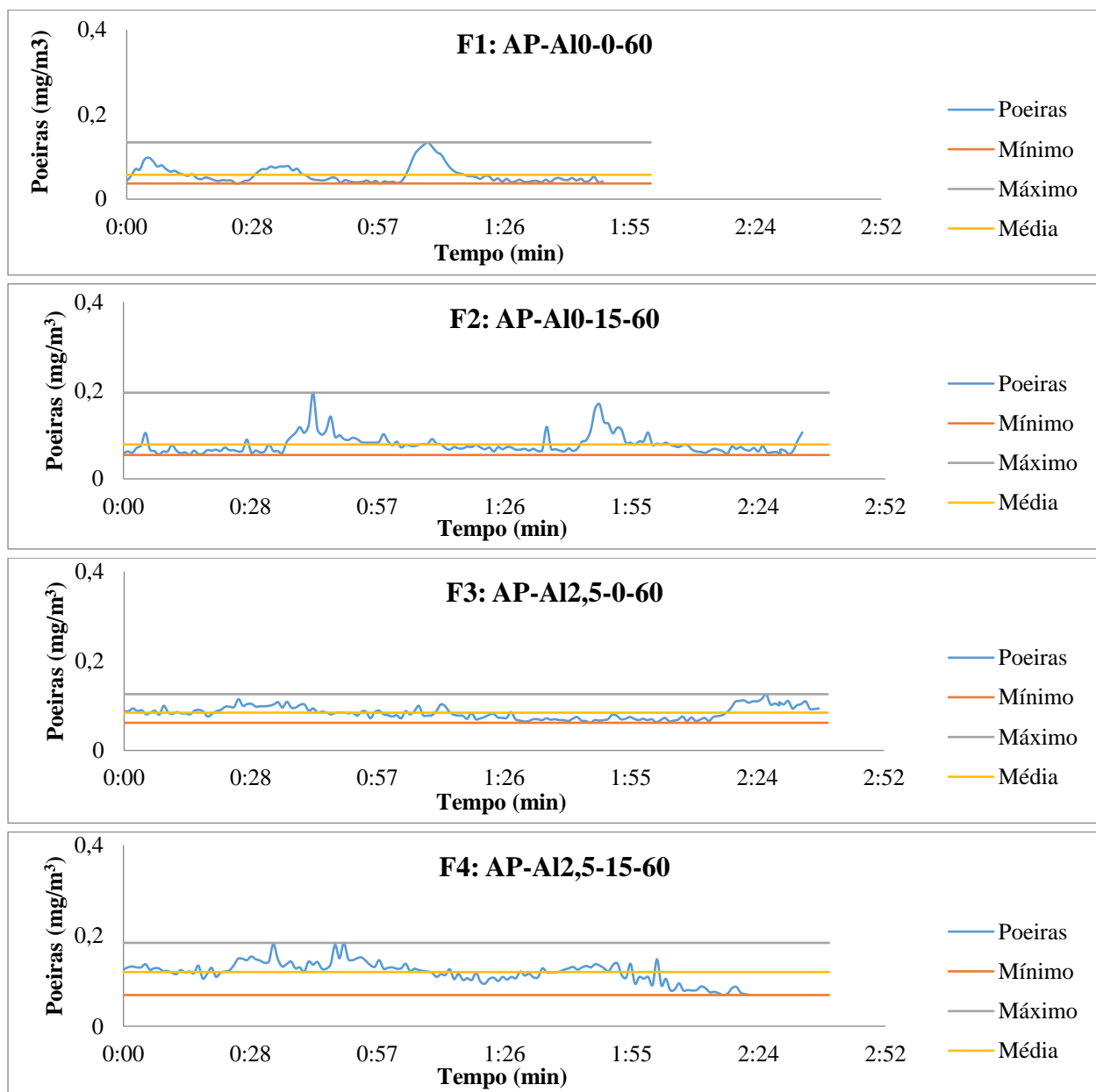


Figura 94 - Gráficos resultantes das medições de poeiras com o *dust track monitor* durante a produção das AP sem silano

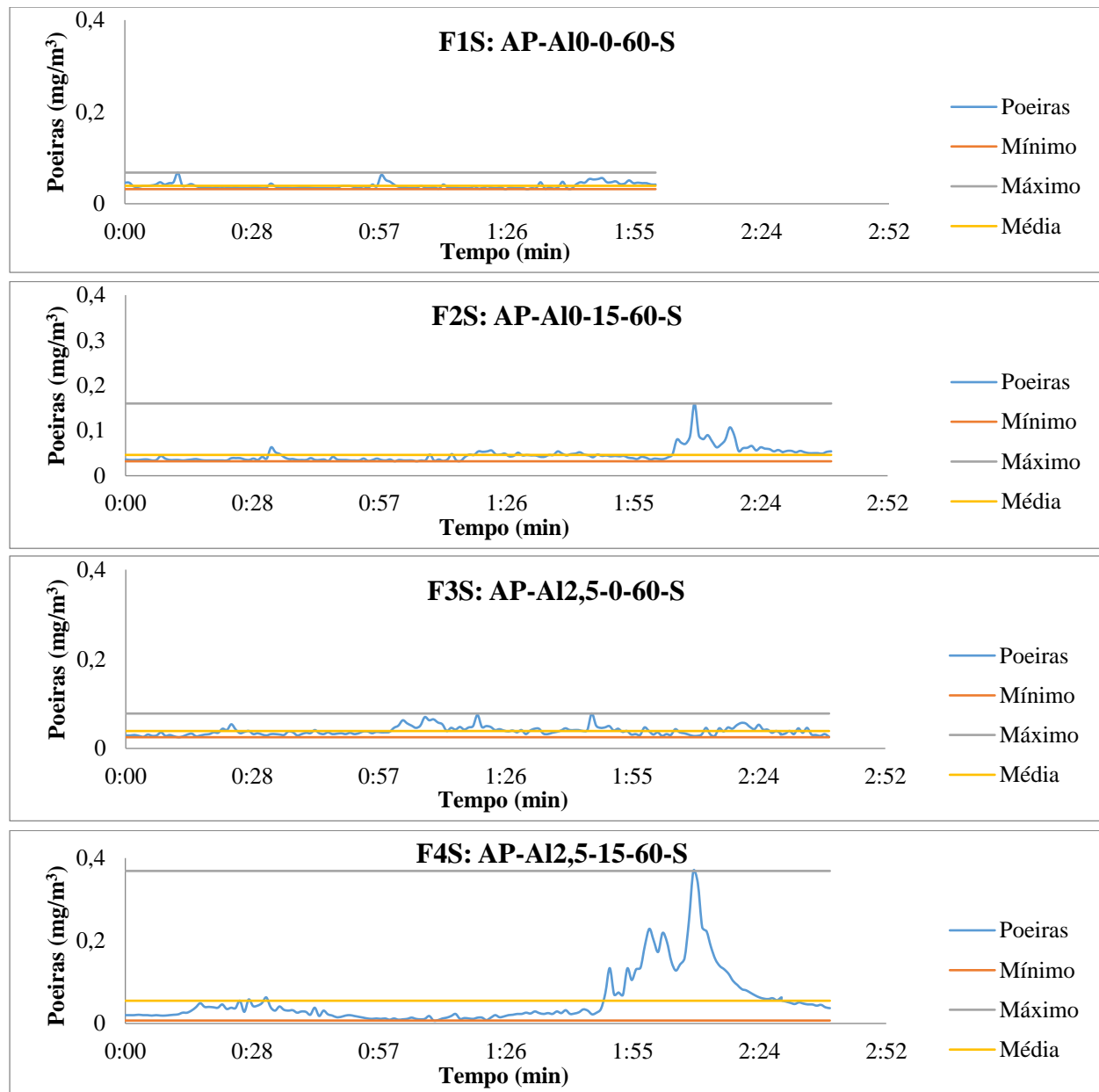


Figura 95 - Gráficos resultantes das medições de poeiras com o *dust track monitor* durante a produção das AP com silano

Tabela 69 - Medições das poeiras obtidas durante a produção das AP com o *dust track monitor*

Formulação	Valores (mg.m <sup>-3</sup> )					
	1ª Medição	Última medição	Médio	Mínimo	Máximo	
					Leitura	Tarefas
<b>F1: AP-A10-0-60</b>	0,043	0,042	0,058	0,037	0,134	ix a x
<b>F2: AP-A10-15-60</b>	0,058	0,105	0,078	0,054	0,195	ii a v
<b>F3: AP-A12,5-0-60</b>	0,088	0,094	0,085	0,062	0,126	xii a xiv
<b>F4: AP-A12,5-15-60</b>	0,125	0,069	0,120	0,069	0,184	ii a v
<b>F1S: AP-A10-0-60-S</b>	0,046	0,042	0,039	0,032	0,068	ii a v
<b>F2S: AP-A10-15-60-S</b>	0,036	0,054	0,046	0,032	0,160	xii a xiv
<b>F3S: AP-A12,5-0-60-S</b>	0,029	0,026	0,039	0,025	0,078	ix a x
<b>F4S: AP-A12,5-15-60-S</b>	0,020	0,037	0,055	0,007	0,369	xii a xiv

Ao observar os resultados obtidos do *dust trak monitor* durante a produção das AP verifica-se, de uma forma geral, que as tarefas que originam mais picos em cada uma das fases estão associadas à pesagem e preparação dos moldes na pré-produção, às tarefas relativas à mistura mecânica e moldação durante a produção, e por fim, às tarefas de limpeza na pós-produção.

Os maiores valores, em termos de leituras máximas, foram obtidos para as formulações que incorporam retardante de chama, isoladamente ou em combinação com a nanoalumina.

#### 6.2.2.2. *Resultados do contador de partículas*

Como já referido, na produção das formulações de AP sem silano foram realizadas também medições com um contador de partículas por condensação (as medições apenas foram realizadas durante ~2,5h, tempo esse que correspondente à produção de cada formulação de AP).

O contador de partículas não foi colocado na zona de respiração do trabalhador, mas sim na área circundante relativa aos diferentes processos produtivos envolvidos (no meio do laboratório).

As medições obtidas realizadas com este equipamento podem ser visualizadas na Figura 96 e na Tabela 70. De forma similar ao que foi realizado nas medições com o *dustk trak monitor*, na Tabela 70 apresentam-se as primeiras e últimas leituras realizadas das medições, os valores médios, máximos e mínimos obtidos durante a produção das formulações de AP, destacando-se as tarefas que originaram as leituras máximas observadas.

**Tabela 70 - Medições obtidas durante a produção das AP com o contador de partículas**

Formulação	Concentrações (partículas/m <sup>3</sup> )					Máximo	
	1ª Medição	Última medição	Médio	Mínimo		Leitura	Tarefas
<b>F1: AP-A10-0-60</b>	11778	8251	12884	6126		25357	ix a x
<b>F2: AP-A10-15-60</b>	14216	22106	16658	12572		22106	xii a xiv
<b>F3: AP-A12,5-0-60</b>	24884	16719	22678	16651		33489	ii a v
<b>F4: AP-A12,5-15-60</b>	34951	13343	37648	12946		54147	ix a x

Ao observar os resultados obtidos, constata-se que os picos na formulação F3 localizam-se na altura da pré-produção, estando associada à pesagem das matérias-primas e preparação do molde.

Nas formulações de controlo (F1) e com as duas adições (F4), as tarefas relativas à mistura mecânica e à moldação manual, pertencentes à produção, são as que originam uma maior concentração de partículas.

Durante a produção da formulação F2 as concentrações máximas estão associadas às tarefas de limpeza da fase da pós-produção.

Os maiores valores, em termos de leituras máximas, foram obtidos para as formulações que incorporam nanoalumina, isoladamente (F3) ou em combinação com o retardante de chama (F4).

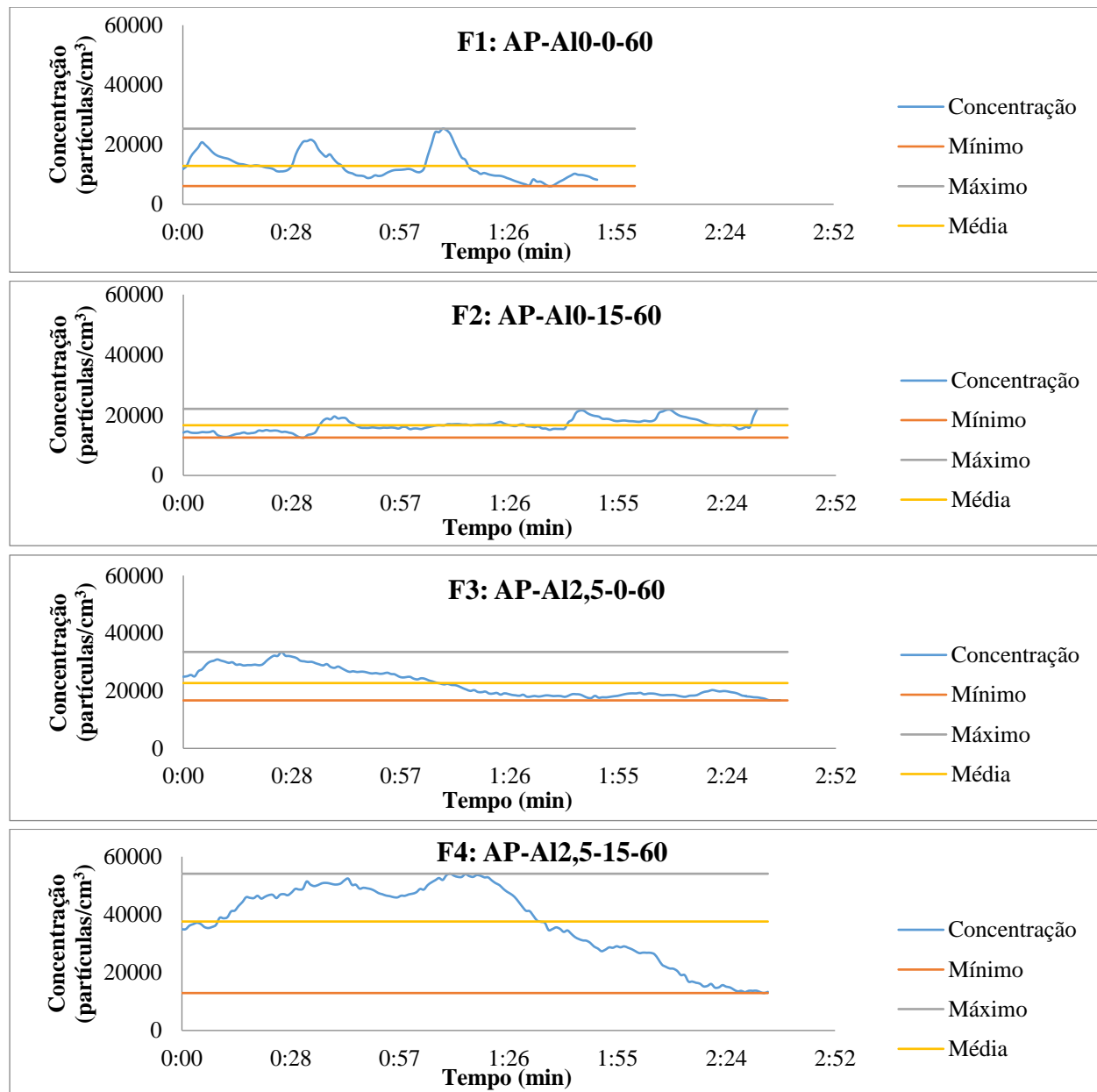


Figura 96 - Gráficos resultantes das medições com o contador de partículas durante a produção das AP sem silano

#### 6.2.2.3. Resultados do amostrador gravimétrico

Para medir as poeiras inaláveis (partículas menores que  $10\ \mu\text{m}$ ) foram ainda recolhidas amostras dos contaminantes do ar com bombas de amostragem munidas com filtros de membrana de éster de celulose e de quartzo.

As bombas de amostragem foram colocadas no meio do laboratório, apenas durante a produção da formulação F4 de AP, com nanoalumina e RC. O intuito foi o de analisar, quer através da alteração do peso quer por análises SEM efetuadas aos filtros de amostragem, as eventuais retenções nos filtros das adições

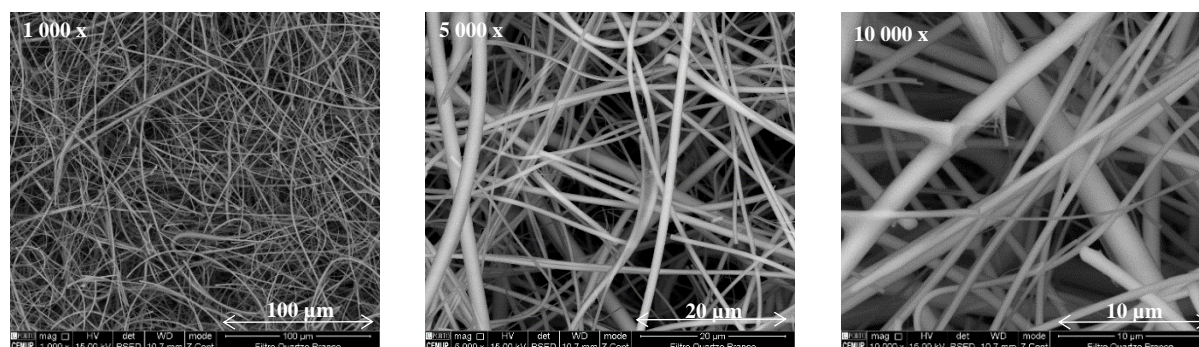
utilizadas. O ideal seria efetuar ambas as operações (pesagem e análises SEM) nos dois tipos de filtros utilizados na amostragem, mas tal revelou-se inviável uma vez que a operação de pesagem acarretava em si o risco de contaminação e/ou alteração da própria amostra. Optou-se assim, por medir a alteração de peso de um dos filtros (membrana de éster de celulose) e analisar através de microscopia eletrónica de varrimento uma amostra do outro filtro (quartzo).

Os resultados referentes às medições obtidas com a pesagem do filtro de membrana de éster de celulose encontram-se indicados na Tabela 71. O filtro de foi inicialmente pesado antes de ser utilizado, sendo que após amostragem durante a produção da formulação F4, verificou-se que este possuía um acréscimo de 0,03 mg. Verifica-se também que a concentração de poeiras é inferior a 0,10 mg/m<sup>3</sup>.

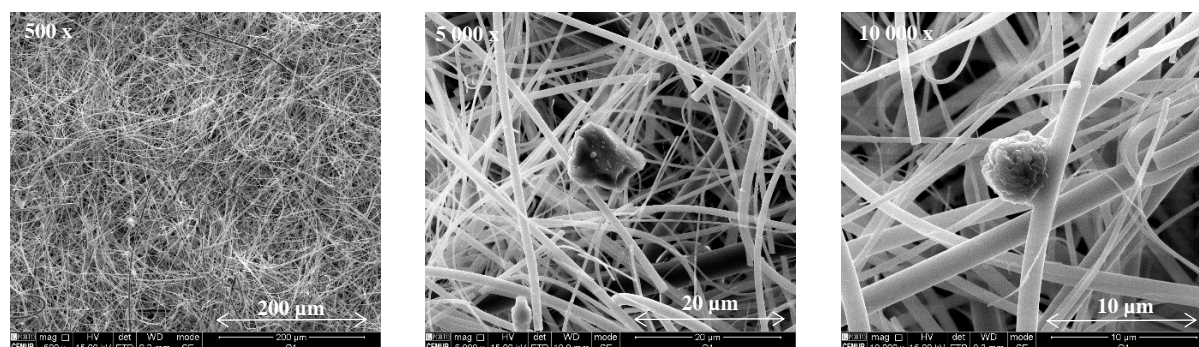
**Tabela 71 - Resultados obtidos com o amostrador gravimétrico com o filtro de membrana de éster de celulose**

M (mg)	M <sub>branco</sub> (mg)	V (m <sup>3</sup> )	V <sub>cor.</sub> (m <sup>3</sup> )	Tempo (min)	Q <sub>i</sub> (m <sup>3</sup> /min)	Q <sub>r</sub> (m <sup>3</sup> /min)	T <sub>inicial</sub> (°C)	T <sub>final</sub> (°C)	C (mg/m <sup>3</sup> )
0,11	0,08	0,30	0,31	151,00	2,03	2,01	25,50	24,00	0,09

Nas Figuras 97 à Figura 99 podem-se observar as imagens obtidas através das análises SEM e as EDS realizadas aos filtros de quartzo de controlo (filtro branco) e de amostragem (produção da formulação F4 de AP).



**Figura 97 - SEM realizadas ao filtro de quartzo de controlo**



**Figura 98 - SEM realizada ao filtro de quartzo que realizou a amostragem durante a produção da AP F4**

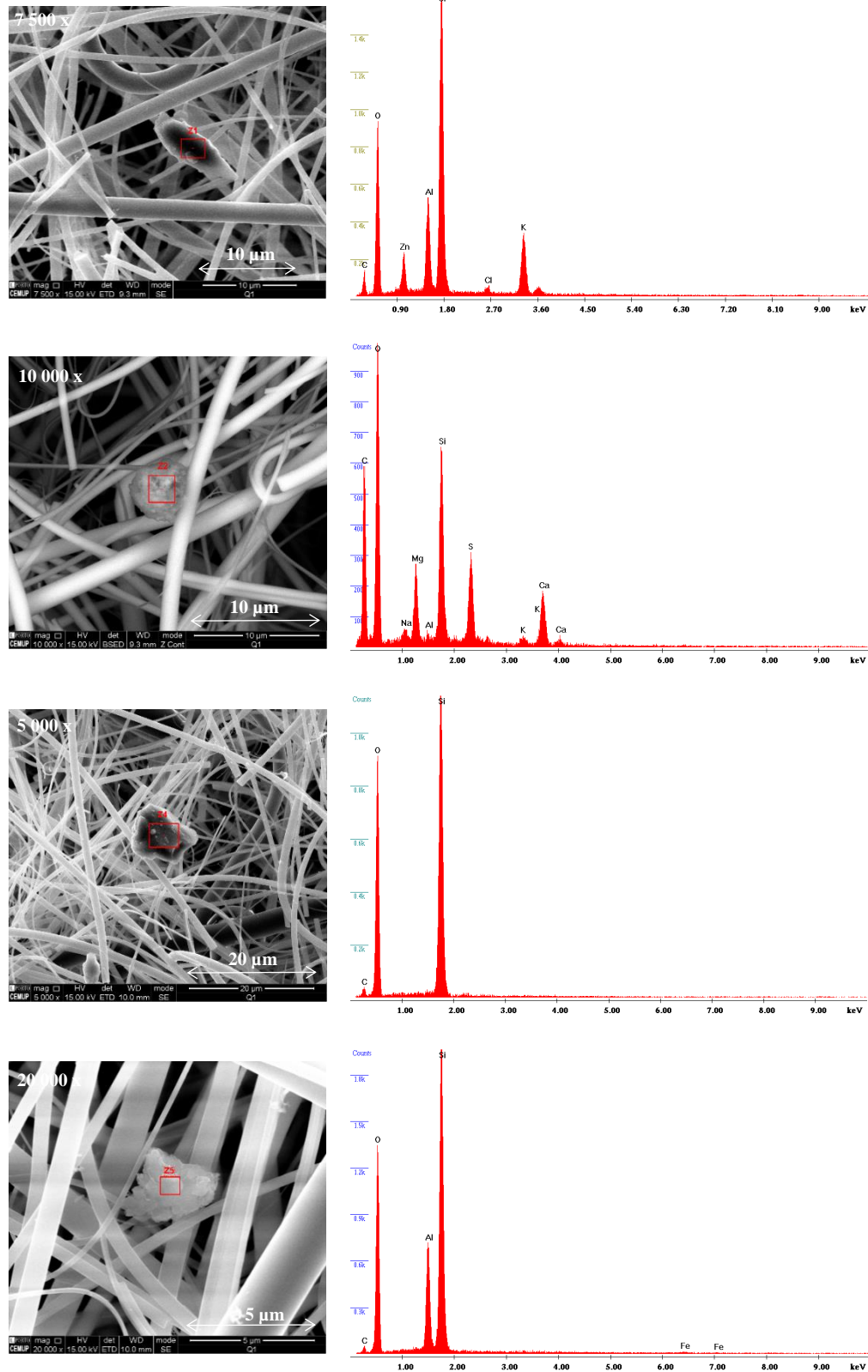


Figura 99 - SEM e EDS realizadas ao filtro de quartzo que realizou a amostragem durante a produção da AP F4



Ao observar a Figura 97 não se visualiza nenhuma partícula na SEM realizada no filtro de controlo, contudo no filtro usado na amostragem (Figura 98) observa-se a existência de várias partículas com diferentes configurações. Para perceber melhor se as partículas retidas no filtro de quartzo correspondem às adições utilizadas durante a produção ou são resultantes de outro tipo de contaminante existente na atmosfera de trabalho, foram também realizadas análises EDS (Figura 99). Tendo em conta as EDS realizadas, pode-se aferir que as partículas retidas são provavelmente contaminantes existentes no ar, a areia siliciosa utilizada e talvez alguns aglomerados das NP aplicadas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Nas EDS não foi detetado o principal elemento químico relativo ao RC aplicado, contudo deve-se ter em atenção que a amostra para esta análise é de tamanho reduzido, podendo não ser suficientemente representativa.

Como foi referido no capítulo 3, para avaliar a capacidade de retenção dos filtros relativamente à nanoalumina e validar a amostragem realizada, foi utilizada uma metodologia similar à análise de sílica cristalina respirável. Assim sendo, foram efetuadas soluções aquosas de nanoalumina (2,5% em massa) e, seguidamente, fez-se passar pelo filtro a solução resultante. Para remover a água dos filtros e ser possível efetuar a análise morfológica, procedeu-se à secagem dos filtros de membrana de éster de celulose e de quartzo.

Nas Figuras 101 e 102 podem-se observar as imagens obtidas pela SEM realizada aos filtros de membrana de celulose (de controlo e após exposição à solução de nanoalumina, respetivamente), enquanto nas Figuras 102 e 103 podem-se visualizar as EDS realizada aos mesmos filtros.

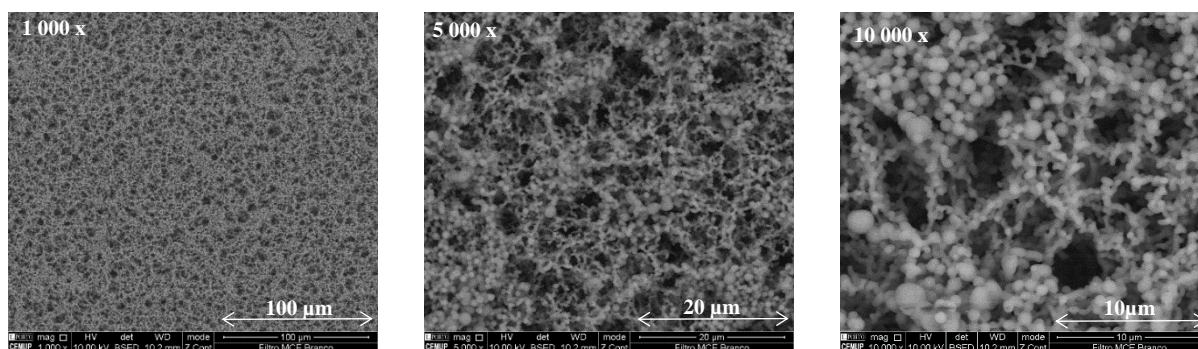


Figura 100 - SEM realizada ao filtro de membrana de éster de celulose de controlo

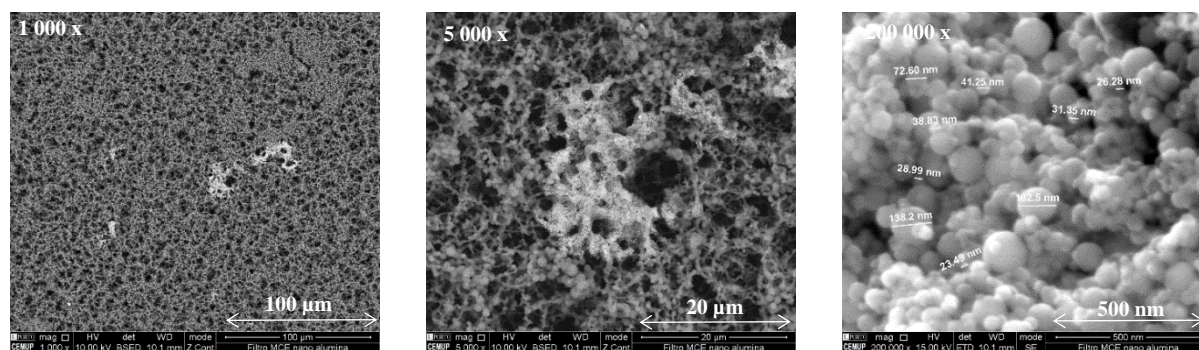
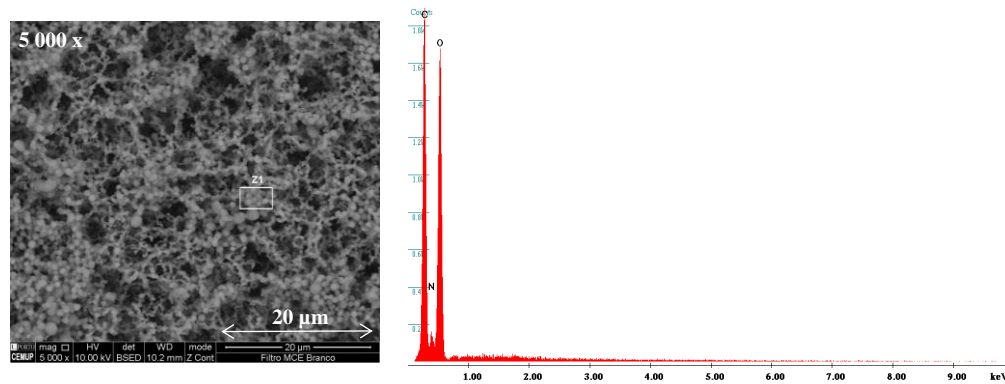
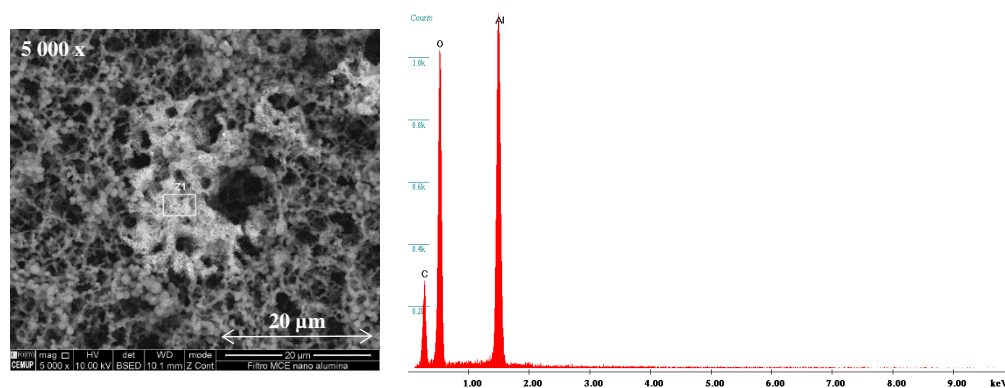


Figura 101 - SEM realizada ao filtro de membrana de éster de celulose exposto à solução de nanoalumina

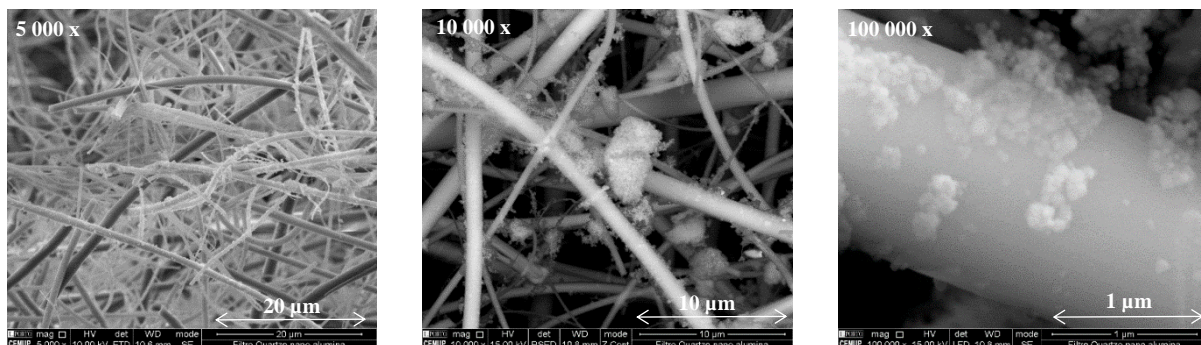


**Figura 102 - SEM e EDS realizada ao filtro de membrana de éster de celulose de controle**



**Figura 103 - SEM e EDS realizada ao filtro de membrana de éster de celulose exposto à solução de nanoalumina**

A SEM e a EDS realizadas ao filtro de quartzo após exposição à solução de nanoalumina podem ser observadas nas Figuras 104 e 105.



**Figura 104 - SEM ao filtro de quartzo exposto à solução de nanoalumina**



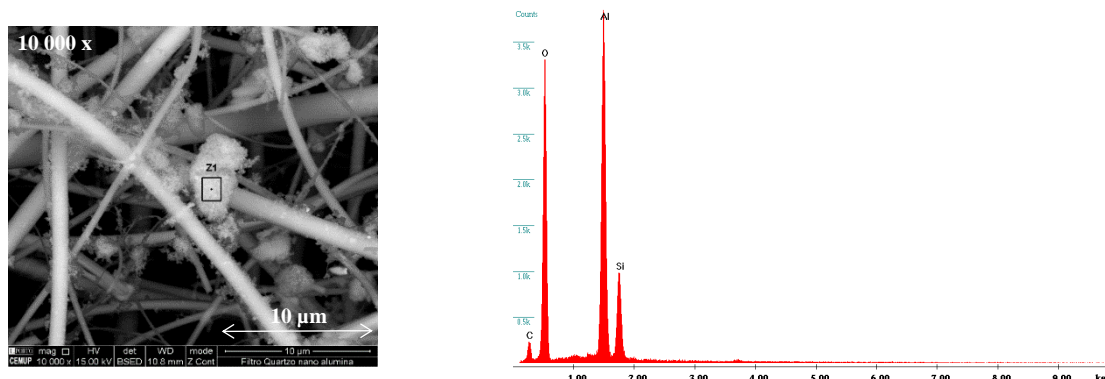


Figura 105 - SEM e EDS realizada ao filtro de quartzo exposto à solução de nanoalumina

Na SEM e EDS realizadas aos filtros de membrana de éster de celulose verifica-se a existência de diferenças distintas entre o filtro de controlo e ao que foi exposto. O filtro no qual foi passada a solução com nanoalumina, observam-se aglomerados de partículas que possuem configuração circular com dimensões inferiores aos 135 nm e cuja constituição química corresponde às NP utilizadas.

De forma idêntica, no filtro de quartzo que foi exposto à solução de nanoalumina também são observados aglomerados constituídos por partículas circulares cuja constituição química, segundo a EDS realizada, é igual às das NP aplicadas.

### 6.2.3. Análise e discussão

Os métodos de avaliação semiquantitativos de risco, cujos resultados se sumarizam na Tabela 72, não obtiveram resultados totalmente convergentes. Esta diferença de resultados deve-se seguramente à grande variedade de parâmetros e fatores utilizados nos diferentes métodos de avaliação de risco, e correspondentes ponderações. Os métodos ANSES, CB *NanoTool* e *Stoffenmanager Nano* concentram-se nos parâmetros relacionados com o controlo das substâncias perigosas para a saúde (COSHH), enquanto os métodos EPFL, GWSNN e PMSN analisam com maior pormenor as propriedades físicas. Sob este ponto de vista, o método ISEPSL parece ser o método de avaliação de risco mais completo uma vez que analisa uma maior diversidade de parâmetros. Nos vários métodos analisados, os parâmetros relacionados com as propriedades químicas dos NM são os menos utilizados. Verifica-se ainda que os métodos derivados a partir de fontes “profissionais”, como o GWSNN e o PMSN tendem a indicar um grau de risco mais elevado, provavelmente devido à política que originou esses métodos que tendencialmente é de maior cautela. A utilização de vários parâmetros e/ou diferenças na sua interpretação podem conduzir assim a disparidades nos níveis de risco obtidos por cada um dos métodos.

As diversas metodologias de avaliação de risco semiquantitativas são, contudo, convergentes ao indicarem a fase da pré-produção como a etapa considerada de maior risco. Tal se deve ao facto de nesta fase as NP ainda se encontrarem no estado particulado, podendo criar uma potencial exposição na atmosfera de trabalho, constatando-se que a gravidade e probabilidade de exposição são decrescentes ao longo da linha

produtiva. De forma geral, as várias metodologias também convergem ao indicarem as formulações que incorporam nano partículas de hidróxido de magnésio com a conotação de um maior nível de risco. O maior nível de risco associado à produção destas formulações é devido essencialmente ao facto das NP de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  possuírem toxicidade subaguda e apresentarem as menores dimensões de todos os NM utilizados.

Tabela 72 - Sumário das avaliações de risco semiquantitativas

Método	Pré-produção				Produção				Pós-produção			
	AP		NC		AP		NC		AP		NC	
	$\text{Al}_2\text{O}_3$		$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$		$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$		$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{SiO}_2$
ANSES	Médio	Médio	Alto	Médio	Baixo	Baixo	Médio	Baixo	Baixo	Baixo	Médio	Baixo
CB Nanotool	Alto	Alto	Alto	Alto	Baixo	Baixo	Baixo	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio
EPFL	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio
GWSNN	Alto	Alto	Alto	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio
ISPESL	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio	Médio
PMSN	Alto	Alto	Alto	Alto	Alto	Alto	Alto	Alto	Baixo	Baixo	Baixo	Baixo
Stoffenmanager Nano	Médio	Baixo	Médio	Baixo	Baixo	Baixo	Baixo	Baixo	Baixo	Baixo	Baixo	Baixo

Relativamente à análise de risco para o ambiente e consumidor, entre todas as metodologias que foram aplicadas neste estudo, a única que permite avaliar esse tipo de risco, (durante a produção e após o fim de vida do produto), é a PMSN. Os resultados obtidos com este método indicam que os impactos para o ambiente durante a produção dos NC e AP são reduzidos, com exceção das formulações que incorporam NP de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  relativamente às quais foi obtido um nível de risco elevado. Resultados idênticos também são obtidos relativamente aos potenciais riscos para os consumidores quanto à utilização do produto final. No entanto, o impacto para o ambiente do produto final é elevado para todas as formulações produzidas.

Níveis de risco semelhantes foram obtidos na análise do processamento dos NC e AP, apenas verificando-se uma distinção relativamente aos resultados obtidos pela metodologia Stoffenmanager Nano. Este método majora a importância das medidas de proteção geral as quais foram distintas aquando o processamento dos dois tipos de materiais: nos NC foi utilizada uma *hotte* e ventilação/extração geral, enquanto na produção das AP apenas foi usado o sistema de ventilação/extração geral.

Comparando os resultados dos métodos semiquantitativos com os quantitativos (resultantes dos processos de medição das poeiras), verifica-se não consensualidade relativamente às operações conotadas com maior risco. As fases de processamento que originam maior exposição a poeiras (i.e., de maior risco), de acordo com os resultados das medições efetuadas, são as de produção e pós-produção.

No âmbito dos resultados obtidos somente com os métodos quantitativos, verifica-se que estes são numa forma geral convergentes.

Comparando as diferentes medições obtidas com o *dust track monitor* e com o contador de partículas, constata-se que os valores máximos de pico só são coincidentes em termos temporais relativamente à formulação de controlo. Contudo, nas restantes formulações, apesar de os valores máximos não coincidirem temporalmente, as oscilações são de forma geral simultâneas e análogas ao longo do processo produtivo e

no decorrer das diferentes tarefas sequenciais (Figura 106). A não coincidência de picos poderá estar relacionada com a diferente sensibilidade dos equipamentos: o *dust track monitor* só permite a medição de partículas de dimensões entre 100 nm e 1  $\mu\text{m}$ , enquanto o contador de partículas por condensação já permite a detecção de partículas com dimensões compreendidas no intervalo de 10 nm a 1  $\mu\text{m}$ . A coadjuvar esta provável explicação, verifica-se que a discrepância de medições é superior nos casos das formulações que contém NP (F3 e F4).

Ao comparar os resultados obtidos pelo dust track monitor e pela pesagem dos filtros do amostrador gravimétrico (durante a produção da formulação F4), verifica-se igualmente que estes são bastantes análogos: 0,12  $\text{mg.m}^{-3}$  e 0,09  $\text{mg.m}^{-3}$ , respetivamente.

Contudo, atentando aos resultados obtidos pelas SEM efetuadas sobre as amostras dos filtros do amostrador gravimétrico, deve-se ressaltar que os valores obtidos pelas várias medições, provavelmente, não deverão contabilizar as eventuais nanopartículas isoladas existentes no ambiente de trabalho (caso tenham sido libertadas). Efetivamente, nas SEM dos filtros de quartzo utilizados na amostragem (durante a produção – F4), não foi possível visualizar qualquer nanopartícula isolada de nanoalumina, tendo-se detetado somente aglomerados de NM. Tal poderá significar uma das três seguintes hipóteses: a) não houve libertação de nanopartículas isoladas para o ambiente de trabalho; ou tendo havido, b) os filtros não têm capacidade de retenção para a dimensão das partículas em causa; ou c) a amostragem não foi suficientemente representativa. A experiência realizada com a solução de nanoalumina para verificação da capacidade de retenção dos filtros só permite descartar a segunda hipótese. Com efeito, nas SEM realizadas sobre ambos os tipos de filtros (quartzo e membrana de éster de celulose) através dos quais se passou/filtrou a solução de nanoalumina, foram detetadas partículas de alumina retidas com dimensões entre 30 e 135 nm. Sendo assim, uma das hipóteses a considerar é que, apesar dos filtros terem capacidade de retenção para os NM, estes não tenham sido libertados para o ambiente de trabalho na forma isolada. Ao longo de todo o processo produtivo, a fase com maior probabilidade de libertação dos NM para o ambiente em redor é na altura do manuseamento e pesagem do nanomaterial em estado particulado, mas nessa fase, as nanopartículas estarão tendencialmente no estado aglomerado, só havendo dispersão aquando a mistura por ultrassons.

Independentemente de ter havido ou não libertação de NP (isoladas) para o ambiente de trabalho, considerando o pior cenário de exposição no qual todas as partículas medidas pelos diferentes equipamentos seriam NP, constata-se mesmo assim que os valores limites de exposição ( $\text{VLE} = 10,000 \text{ mg.m}^{-3}$ ) nunca foram atingidos, mesmo considerando as reduções ( $\text{VLE} = 0,667 \text{ mg.m}^{-3}$ ) propostas para os NM. Contudo, ao comparar as medições com os valores limites de exposição de poeiras ( $\text{PM}_{10}$  - Partículas em suspensão partículas  $< 10 \mu\text{m}$ ) relativamente à qualidade de ar no interior dos edifícios, ( $\text{VLE} = 0,050 \text{ mg.m}^{-3}$ ) (Portaria n.º 353-A/2013) verifica-se que este último valor é obtido durante a produção de todas as formulações de AP.

Deve ser ressaltado que mesmo antes do início da produção das formulações F2, F3 e F4, os valores obtidos nas medições iniciais já indicavam valores acima dos recomendados ( $\text{VLE}_{8h} = 0,050 \text{ mg.m}^{-3}$ ), indiciando a existência de fatores externos à produção e/ou laboratório analisados os quais poderão ter influenciado os valores obtidos. A eventual contaminação do espaço físico onde decorreu a produção da parte experimental

do presente estudo por parte do ‘Laboratório dos Materiais Compósitos’ é bastante provável visto que esse espaço encontra-se inserido nesse Laboratório (Figura 92).

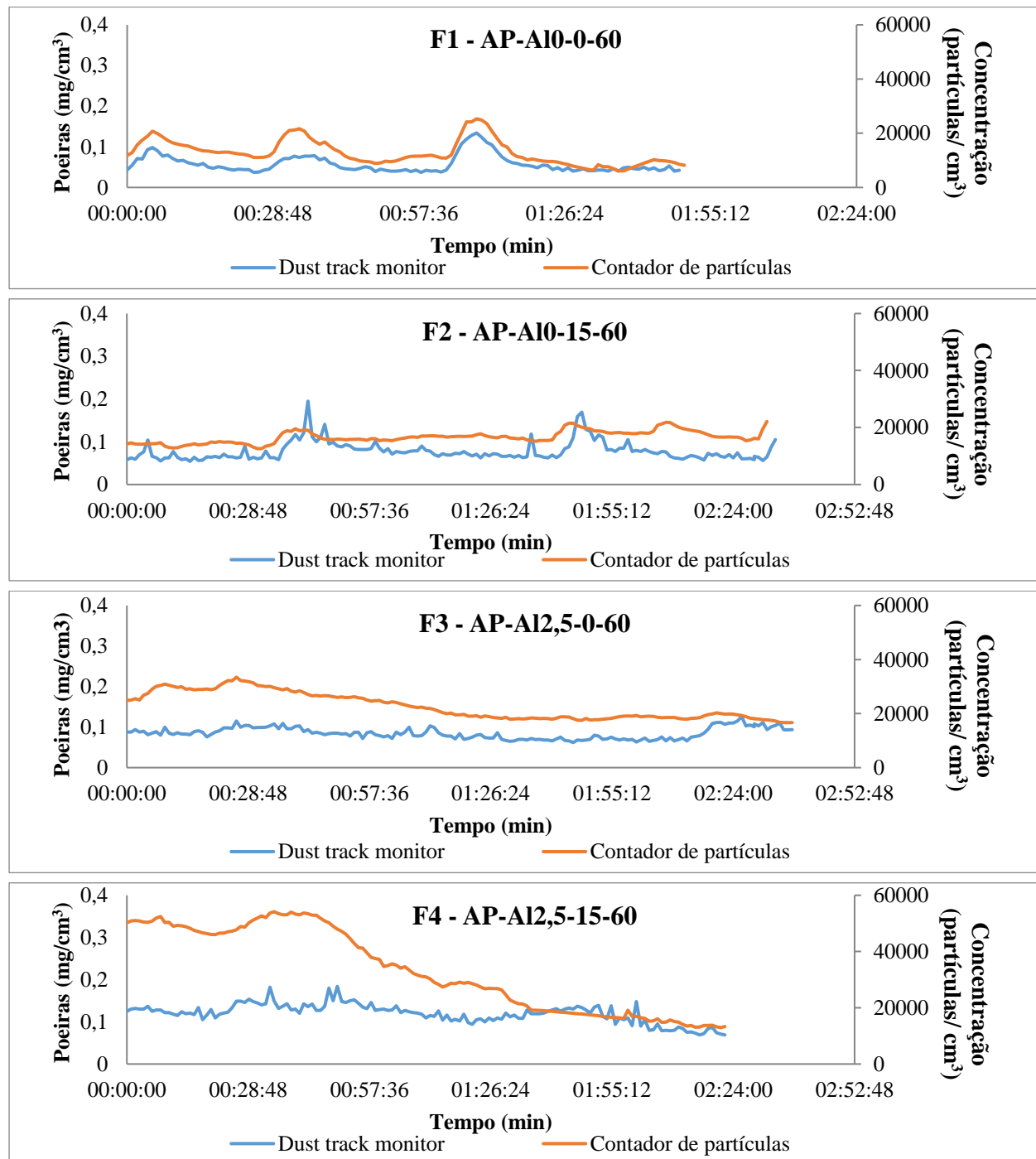


Figura 106 - Comparação das medições realizadas com o *dust trak monitor* e o contador de partículas

### 6.3. Considerações finais

A aplicação de NM nos materiais poliméricos demonstrou alterar diversas propriedades, inclusive, melhorar o comportamento ao fogo dos mesmos que é o principal objetivo desta tese. No entanto outras questões se levantam relativamente à utilização de nano óxidos tendo em consideração as incertezas relativamente aos possíveis impactos destes materiais na segurança e na saúde humana e ambiental, especialmente aquando a produção e aplicação de NC e/ou AP de matriz NC.

Os riscos ocupacionais constituem uma questão fundamental a ser considerada especialmente nas fases iniciais de produção de qualquer novo material. Ao estudar os riscos emergentes de forma proactiva, é possível evitar impactos negativos futuros.

O estudo experimental foi realizado num ambiente de laboratório, mas fornece uma visão geral das medidas que poderão ser aplicadas durante a produção de NC e de AP a uma escala industrial.

No âmbito deste estudo, foram utilizados diferentes métodos de avaliação de risco semiquantitativos para avaliar o risco ao longo das etapas de produção dos NC e AP. De forma a complementar o estudo, foi também realizada uma avaliação quantitativa de riscos relativamente à produção das AP de matriz NC.

Verificaram-se resultados díspares, principalmente entre os resultados obtidos entre as metodologias semiquantitativas e quantitativas. Nas metodologias semiquantitativas os resultados obtidos indicam a fase de pré-produção, que corresponde à manipulação direta com as partículas em pó, como a etapa de maior risco. Já os resultados obtidos com a medição/quantificação da emissão de poeiras e partículas para o ambiente de trabalho (metodologias quantitativas), indicam as fases de produção e pós-produção como as mais críticas.

As metodologias quantitativas conseguem ser, de uma forma geral, mais convergentes, visto que as oscilações dos valores medidos com o *dust trak monitor* e o contador de partículas são similares, e os valores médios de exposição do *dust trak monitor* é também idêntico ao obtido pelo amostrador gravimétrico.

Os valores medidos pelo *dust trak monitor* e pelo amostrador gravimétrico não atingiram os valores limites regulamentares nem normalizados; contudo, tendo em consideração os requisitos da qualidade do ar interior, esses valores são visivelmente alcançados nas leituras máximas ocorridas durante a produção de todas as AP. Os equipamentos utilizados para a medição e análise das poeiras podem não ser os mais adequados para a medição dos NM, contudo permitiram analisar a evolução da emissão das poeiras durante a linha produtiva das AP. Equipamentos com maior sensibilidade devem ser utilizados para conseguir obter resultados mais exatos.

Atendendo aos resultados obtidos, na sua globalidade, pode-se considerar que a criação de produtos com NM é de forma geral um trabalho de risco médio, sendo necessário tomar medidas adequadas de prevenção e proteção. Com base nas recomendações indicadas pelas metodologias semiquantitativas, constatou-se que os equipamentos de proteção selecionados e utilizados são adequados para a produção dos NC e das AP de matriz NC.

Apenas uma das metodologias semiquantitativas utilizadas permite realizar avaliação de todo o ciclo de produção, utilização e fim de vida dos produtos com NM, indicando que os impactos para o consumidor são reduzidos, mas que para o ambiente podem ser elevados.

Os riscos existentes para o consumidor final são reduzidos, visto que o produto final (AP) possui apenas uma quantidade reduzida ( $\leq 1\%$ ) de NM, os quais encontram-se fixos dentro de uma matriz sólida, sendo a probabilidade de libertação dos mesmos muito reduzida.

Os impactos ambientais referentes à produção de NC e de AP podem ser elevados, principalmente devido à falta de conhecimento do que pode ocorrer com estes materiais após tornarem-se em resíduos. Tendo em consideração o possível fluxo dos resíduos, estes poderão ser depositados em aterro ou incinerados (Roes *et al.*, 2012; Keller *et al.*, 2013; Keller and Lazareva, 2013). Dos NM que terminam em aterro, estimam-se que 8-28% irão para os solos, 0,4-7% para a água, e 0,2-1,5% para a atmosfera. (Keller *et al.*, 2013). Até agora quase nada se sabe sobre o comportamento das NP de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  no ambiente. Relativamente às partículas de  $\text{SiO}_2$  existem poucos estudos sobre o seu comportamento ambiental que demonstram que os tratamentos convencionais não conseguem eliminar estas partículas quando se encontram à escala nano (Som *et al.*, 2011).

Relativamente à incineração (Roes *et al.*, 2012):

- A nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mantém-se relativamente estável a temperaturas superiores a 100 °C, sob todas as condições oxidação redução. Perante condições de oxidação apenas são esperadas pequenas quantidades de  $\text{AlPO}_4$  que ficam estáveis ao longo de toda a variação de temperaturas do forno (0–1200 °C).  $\text{AlPO}_4$  é também estável sob condições de redução, no entanto apenas com temperaturas abaixo dos 700 °C. Com condições de oxidação é formada  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  com temperaturas abaixo de 500 °C. No entanto, uma vez que estas partículas possuem dimensões inferiores a 100 nm, a remoção completa pelo tratamento dos gases não é garantida.
- As NP de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  a 350 °C podem-se decompor em  $\text{MgO}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Acima dos 300 °C surge  $\text{MgO}$  sob condições de redução e oxidação. Abaixo dos 400 °C é formado  $\text{MgCO}_3$ . Ao longo de todo o intervalo de incineração (0-1200 °C) são produzidas pequenas quantidades de  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  sob todas as condições de redução. Com temperaturas inferiores a 300°C são formadas pequenas quantidades de  $\text{MgF}_2$  sob condições de oxidação e redução.  $\text{MgSO}_4$  é formado sob condições de oxidação a temperaturas inferiores a 800 °C. Como resultado,  $\text{MgF}_2$  irá aparecer principalmente nas cinzas que se encontram no fundo, onde as temperaturas são mais baixas. Também  $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  e  $\text{MgSO}_4$  irão surgir nas cinzas residuais, mas também parte pode ficar nas cinzas volantes. No entanto, uma vez que estas partículas possuem dimensões inferiores a 100 nm, a remoção completa pelo tratamento dos gases não é igualmente garantida.
- As partículas de  $\text{SiO}_2$  não reagem mais durante o processo de incineração e podem permanecer parcialmente nas cinzas resultantes. Nem todos os produtos de decomposição podem ser completamente removidos pelo tratamento dos efluentes gasosos, se as dimensões forem inferiores a 100 nm.

As metodologias semiquantitativas de avaliação de riscos utilizadas para os NM são ainda baseadas em inferências e estimativas similares às avaliações tradicionais aplicadas aos produtos químicos, devendo os

parâmetros aplicados ser reanalisados/alterados conforme o conhecimento relativo às NM evolui. O uso de valores limites de exposição ocupacional é uma prática de segurança e saúde para proteger os trabalhadores expostos a produtos químicos perigosos, contudo constata-se que os valores que surgem nas fichas de segurança dos NM (Alfa Aesar, 2012; NanoAmor, 2012; Innovnano, 2012) são inadequados, tendo em consideração o que já foi mencionado no estado de arte. Atualmente é sugerido aplicar reduções aos valores limites de exposição existentes tendo em consideração a tipologia da NP em causa, sendo que para os nano óxidos essa redução é de 15 vezes ao valor estipulado (Schulte *et al.*, 2010; Van Broekhuizen *et al.*, 2012; Pietroiusti, Magrini, 2014; Gordon, *et al.*, 2014).

Existe ainda um outro aspeto importante que se deve ter em consideração relativamente aos NM e submicropartículas utilizadas: estas visam substituir totalmente ou parcialmente outros materiais que podem ter um impacto ainda maior sobre o meio ambiente ou a saúde como alguns RC comercializados. Alguns estudos já demonstraram que os RC à base de fósforo possuem efeitos secundários, podendo provocar sintomas como alergias e problemas respiratórios aos consumidores dos produtos finais e impactos significativos ao ambiente (Kemmler *et al.*, 2003; Cristale *et al.*, 2013; Araki *et al.*, 2014).

Os NM utilizados visam melhorar o comportamento ao fogo dos materiais poliméricos, reduzindo significativamente a quantidade de RC, que já demonstraram possuir impactos negativos para os consumidores e ambiente. Assim sendo, ao avaliar os potenciais impactos das NM na saúde e segurança humana e ambiental deve-se ter uma visão holística, ponderando igualmente os impactos das atuais alternativas a esses produtos/tecnologias, tendo sempre em vista soluções mais viáveis e sustentáveis.

### 6.3. Referências

Alfa Aesar, 2012. Material Safety Data Sheet - Aluminum oxide, NanoDur® 99,5%.

Araki, A., Saito, I., Kanazawa, A., Morimoto, K., Nakayama, K., Shibata, E., Tanaka, M., Takigawa, T., Yoshimura, T., Chikara, H., Saijo, Y., Kishi, R., 2014. Phosphorus flame retardants in indoor dust and their relation to asthma and allergies of inhabitants. *Indoor Air* 24, 3-15.

Cristale, J., Katsoyiannis, A., Sweetman, A.J., Jones, K.C., Lacorte, S., 2013. Occurrence and risk assessment of organophosphorus and brominated flame retardants in the River Aire (UK). *Environmental Pollution* 179, 194-200.

Gordon, S.C., Butala, J.H., Carter, J.M., Elder, A., Gordon, T., Gray, G., Sayreg, P.G., Schulteh, P.A., Tsai, C.S., West, J., 2014. Workshop report: strategies for setting occupational exposure limits for engineered nanomaterials. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 68, 305-311.

Innovnano, 2012. Material Safety Data Sheet - Silicon dioxide.

Keller, A., McFerran, S., Lazareva, A., Suh, S., 2013. Global life cycle releases of engineered nanomaterials. *Journal of Nanoparticle Research* 15, 1-17.

Keller, A.A., Lazareva, A., 2013. Predicted Releases of Engineered Nanomaterials: From Global to Regional to Local. *Environmental Science & Technology Letters* 1, 65-70.

Kemmlin, S., Hahn, O., Jann, O., 2003. Emissions of organophosphate and brominated flame retardants from selected consumer products and building materials. *Atmospheric Environment* 37, 5485-5493.

NanoAmor, 2012. Material Safety Data Sheet - Magnesium hydroxide (Mg(OH)<sub>2</sub>, 99%, 15 nm).

Pietrojusti, A., Magrini, A., 2014. Engineered nanoparticles at the workplace: current knowledge about workers' risk. *Occupational medicine*, 64, 319-330.

Portaria n.º 353-A/2013. D.R. 1.ª série. 235 (2013 13-12-04) 6644.

Roes, L., Patel, M.K., Worrell, E., Ludwig, C., 2012. Preliminary evaluation of risks related to waste incineration of polymer nanocomposites. *Science of The Total Environment* 417-418, 76-86.

Schulte, P., Geraci, C., Hodson, L., Zumwalde, R., Castranova, V., Kuempel, E., Methner, M.M., Hoover, M., Murashov, V., 2010. Nanotechnologies and nanomaterials in the occupational setting. *Italian Journal of Occupational and Environmental Hygiene* 1, 63-68.

Schulte, P. A., Murashov, V., Zumwalde, R., Kuempel, E.D., Geraci, C.L., 2010. Occupational exposure limits for nanomaterials: state of the art. *Journal of Nanoparticle Research*, 12, 1971-1987.

Som, C., Wick, P., Krug, H., Nowack, B., 2011. Environmental and health effects of nanomaterials in nanotextiles and façade coatings. *Environment International* 37, 1131-1142.

Van Broekhuizen, P., Van Veelen, W.I.M., Streekstra, W. H., Schulte, P., Reijnders, L., 2012. Exposure limits for nanoparticles: report of an international workshop on nano reference values. *Annals of occupational hygiene*, 56, 515-524.



## CAPÍTULO 7: CONCLUSÕES

A incorporação de nano/micro óxidos metálicos e/ou do RC à base de fosfinatos nas diferentes formulações analisadas neste trabalho conduziu genericamente a uma redução das propriedades mecânicas dos diferentes nano/micro compósitos e das resultantes AP, com a exceção da formulação com incorporação isolada de nano alumina em que se observaram ligeiras melhorias. A modificação das matrizes com agente acoplante de silano, apesar de conduzir igualmente a uma redução das resistências à flexão das matrizes poliméricas, melhorou significativamente as resistências mecânicas das argamassas resultantes ao promover uma maior adesão na interface matriz-agregados. A adição isolada de nano alumina não conduziu ao nível de melhoria desejado para o comportamento frente ao fogo. Este NM revelou, contudo, propriedades sinérgicas com o sistema de RC à base de fosfinatos. A adição conjunta de nano alumina e RC contribuiu para uma melhoria considerável do comportamento ao fogo das matrizes poliméricas e das resultantes AP, constituindo a melhor solução de compromisso. Como trabalhos futuros propõe-se a melhoria do processo produtivo a fim de minorar o teor de vazios introduzidos na mistura pela utilização do RC.

### 7.1. Sinopse

Inicialmente procedeu-se à análise de trabalhos realizados por outros autores sobre a utilização de nano óxidos em AP. Verificou-se que existe uma escassez de trabalhos publicados relativos a materiais de AP com nano óxidos, especialmente no que se refere a estudos que analisem o comportamento ao fogo destes materiais. Tendo em consideração estes factos, optou-se por analisar um leque vasto de trabalhos mesmo que as respetivas investigações versassem sobre a incorporação de nano óxidos em outro tipo de compósitos termoendurecíveis, em betões/argamassas cimentícias, tenham sido empregues outro tipo de nano óxidos ou analisadas outras propriedades que não as referentes ao comportamento frente ao fogo. Com base no conhecimento adquirido através da análise do estado de arte, foram desenvolvidos 3 planos experimentais relativos a formulações NC e 1 de AP de matriz NC, usando técnicas do DoE (e.g., fatorial completo e método de *Taguchi*) e análises de variância para planificar as experiências e analisar os resultados. As formulações de NC e de AP produzidas foram caracterizadas em termos do comportamento frente ao fogo e das propriedades mecânicas/físicas. Paralelamente, a segurança humana e ambiental foi analisada através da utilização de métodos de avaliação de riscos semiquantitativos e quantitativos. As tarefas acima referidas foram desenvolvidas de forma a darem resposta ao principal objetivo do trabalho de investigação: obtenção de formulações de AP com o comportamento melhorado frente ao fogo, sem alteração significativa das outras propriedades mecânicas/físicas, e análise do seu processamento em termos da segurança ocupacional. É de ressaltar que o comportamento sob a ação do fogo destes materiais é um ponto crítico bastante sensível, mas muitas vezes ignorado e negligenciado por quem os comercializa/produz, tendo sido detalhadamente analisado e discutido ao longo deste trabalho.

De forma geral, verificou-se que as formulações de NC e de AP de matriz NC que foram sendo desenvolvidas ao longo do trabalho experimental, com adições de nano/micro óxidos metálicos e/ou RC à base de fosfinatos, possuem um comportamento melhorado frente ao fogo e um pior desempenho mecânico/físico comparativamente às formulações de controlo. O processo de otimização levado a cabo ao longo do programa experimental, no qual se aferiram os principais parâmetros de processamento (cura e mistura) e materiais (tipo e teor de adições), foi contudo eficiente em termos de permitir a concretização do

principal objetivo deste estudo. No fim de todo o processo, foi possível obter uma formulação de AP de matriz NC (com adição híbrida de nanoalumina/RC e modificada com agente acopolante de silano), de comportamento melhorado frente ao fogo e sem decréscimos significativos nas propriedades mecânicas/físicas comparativamente à formulação de controlo. Apesar de outras formulações, advindas igualmente deste estudo, apresentarem um melhor comportamento frente ao fogo (com adição isolada de RC), ou um menor decréscimo das propriedades mecânicas (com adição isolada de nanoalumina), a formulação acima referida (com adição híbrida) é a que apresenta a melhor relação de compromisso entre os vários parâmetros de resposta analisados.

A aplicação das diversas metodologias de análise/avaliação de risco permitiram aferir que as atividades inerentes ao processamento dos NC e AP de matriz NC são, duma forma geral, de risco médio para o operador e para o ambiente; contudo, haverá que ter especial cuidado com o descarte e/ou processamento do produto final após o seu ciclo de vida, os quais poderão representar um nível de risco elevado para o ambiente.

## **7.2. Principais conclusões**

Após consideração de uma série de características relacionadas com a reação ao fogo e propriedades mecânicas dos NC e AP, cujos ensaios e respetivos resultados foram descritos e analisados nos capítulos 3, 4 e 5, concluiu-se que as diferentes adições e condições de processamento alteraram de forma diferenciada as propriedades e custo dos produtos finais. Para efetuar uma comparação direta entre as várias formulações de AP atentando à globalidade dos parâmetros de resposta (comportamento mecânico, ao fogo e respetivos custos), calculou-se para cada uma delas a variação global ponderada e depois ordenou-se numa escala por ordem crescente (1 pior e 8 melhor) (Figura 107).

De facto, analisando os resultados relativos a cada característica estudada, comparando os seus valores com o das formulações de controlo, verificou-se que:

- A aplicação das diferentes adições analisadas neste trabalho conduz genericamente a uma redução das propriedades mecânicas das diferentes formulações de matrizes compósitas e a uma melhoria generalizada das propriedades de reação ao fogo.
- Para as mesmas condições de processamento, o fator com maior influência na resistência mecânica das formulações é o teor de retardante de chama (RC): quanto mais elevado for o teor de RC, piores são os resultados dos diferentes parâmetros mecânicos analisados (com exceção do módulo de elasticidade no caso das matrizes compósitas resultantes). Em contrapartida, as propriedades de reação ao fogo melhoram significativamente com a incorporação de RC.
- As formulações de matrizes compósitas somente com adição de nanoalumina são as únicas que não apresentaram significativos decréscimos nas propriedades mecânicas e, inclusive, conduziram a ligeiras melhorias das resistências à flexão e compressão das AP resultantes; contudo, a adição isolada de nanoalumina não conduz ao nível de melhoria desejado para o comportamento frente ao fogo. Este NM revelou, no entanto, propriedades sinérgicas com o sistema de RC à base de fosfinatos. A adição conjunta de nanoalumina e RC contribuiu para uma melhoria considerável do comportamento ao fogo

das matrizes poliméricas e das resultantes AP, constituindo a melhor solução de compromisso. Esta alteração ao produto final representa contudo um aumento do custo de produção de 3 vezes mais comparativamente à formulação de controlo.

- O processo de produção que gerou melhor comportamento das matrizes consistiu numa mistura por ultrassons durante 1h (0,5s on/0,5 s off), com limitação da temperatura máxima atingida (~80°C) com o uso de um banho de gelo, e uma cura realizada a 55°C por 6h e posterior tratamento térmico a 80°C por 10h. Processo semelhante foi adotado com sucesso para a produção das argamassas.
- A modificação da matriz com agente acopolante de silano não alterou significativamente o comportamento frente ao fogo e as propriedades mecânicas dos NC; contudo, a sua incorporação promoveu um aumento significativo das propriedades mecânicas das AP resultantes, em particular da resistência à flexão, por melhoria da interface matriz-agregado, não alterando negativamente as propriedades de reação ao fogo.
- A metodologia de *Taguchi* e a análise de variância foram aplicadas com sucesso neste estudo para desenvolver o produto final. Com estas técnicas, o plano experimental foi reduzido e a influência de vários fatores materiais sobre uma determinada característica foram facilmente avaliados. Assim, com base nos resultados obtidos nas várias fases experimentais, iterativamente foi possível aferir e afinar os parâmetros materiais e de processamento com maior influência nas propriedades em análise.

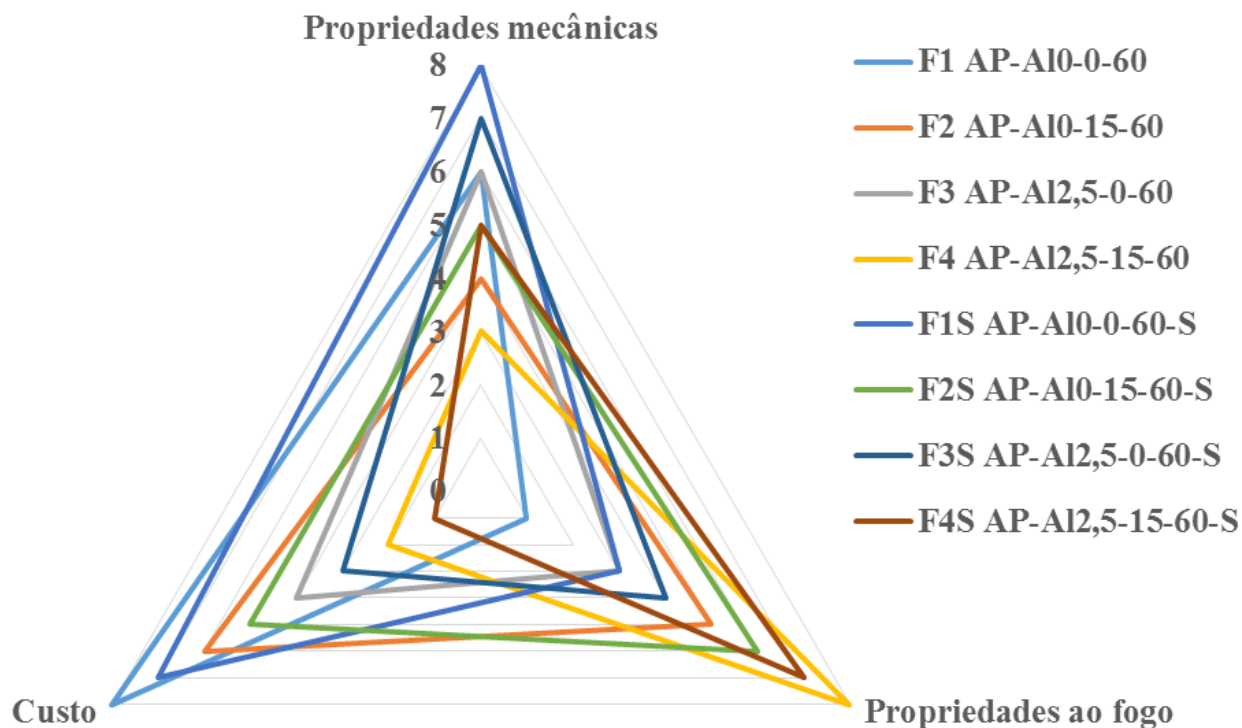


Figura 107 - Propriedades vs Custos das formulações de AP

Relativamente à análise dos potenciais riscos inerentes ao processamento dos NC e AP de matriz NC, com a aplicação das metodologias de avaliação de risco descritas no capítulo 3 e cujos resultados se apresentaram no capítulo 6, foi possível retirar as seguintes conclusões:

- Os processos envolvidos na produção de NC e de AP, segundo as metodologias de avaliação semiquantitativas, representam de forma genérica um risco médio para os trabalhadores e para o ambiente. Verificou-se, através de observação direta e da aplicação dos métodos semiquantitativos de avaliação de riscos, que as etapas de produção com maior risco são aquelas que envolvem a manipulação direta dos NM no estado particulado (pré-produção). Contudo, as metodologias quantitativas normalizadas conduziram a resultados opostos: as medições máximas relativas à libertação de poeiras para o ambiente de trabalho, e como tal indiciadoras de maior risco, foram obtidas nas fases de processamento em que os NM já se encontram inseridos numa solução ou matriz (produção propriamente dita e pós-produção).
- Com a utilização dos métodos quantitativos de avaliação de risco (dispositivos de medição de poeira), não foi possível aferir se durante o processamento de NC e AP existe o risco de libertação de NM na forma isolada para o ambiente de trabalho. A diferente sensibilidade dos equipamentos utilizados, a eventual contaminação por parte do ambiente exterior ao laboratório onde se efetuou a produção, bem como a reduzida amostragem não permitiram a obtenção de conclusões perentórias. Contudo, com as experiências realizadas, comparando os resultados obtidos com os diferentes equipamentos, foi possível aferir a hipótese mais provável: as eventuais partículas de NM libertadas durante a produção são essencialmente aglomerados de dimensões superiores a 100 nm. Esta hipótese é suportada pelas seguintes observações retiradas do estudo: a) o filtro de quartzo utilizado no amostrador gravimétrico, apesar de ter demonstrado uma certa capacidade de retenção à escala nano na experiência de validação, não apresentou qualquer partícula isolada de NM retida após a amostragem; e b) os picos de emissão de poeiras fornecidos pelo *dust track monitor* (com sensibilidade para partículas de dimensão  $\geq 100$  nm) e pelo contador de partículas (com sensibilidade para partículas de dimensões dentro do intervalo 10 nm e 1  $\mu$ m) foram bastante similares, indiciando assim que a maioria das partículas libertadas durante a produção foram, de forma geral, aglomerados com dimensões superiores a 100 nm. Serão no entanto necessários estudos mais detalhados, com a utilização de equipamentos de medição de maior sensibilidade e acuidade, para verificar esta hipótese.

### 7.3. Trabalhos futuros

Ao longo do trabalho de investigação foram detetadas algumas lacunas que exigiriam uma análise mais aprofundada, mas que não foram passíveis de serem colmatadas devido às contingências temporais e materiais inerentes à própria natureza deste estudo. Essas lacunas deixam, contudo, o mote para futuros estudos complementares, nomeadamente:

- Desenvolvimento do plano experimental das AP com matrizes NC à base de outros NM, com aferição dos efeitos no comportamento ao fogo.

- Melhoraria e desenvolvimento do processo de produção das AP por forma a reduzir a percentagem do volume de vazios introduzidos pela incorporação do RC, com recurso a sistemas desgasificantes ou de mistura a vácuo.
- Utilização de métodos de dispersão das NP mais adequado de forma a maximizar os efeitos pretendidos pelas mesmas.
- Desenvolvimento de tecnologias de produção que garantam que a resina mantenha uma temperatura estável ( $\approx 23^{\circ}\text{C}$ ) ao longo do processo produtivo anterior ao início da polimerização, particularmente durante o processo de mistura por ultrassons.
- Análise do efeito da combinação de nanoalumina com outros sistemas convencionais retardantes de chama, mas à nanoescala, com vista ao desenvolvimento de outro tipo de formulações compósitas híbridas com potenciais efeitos sinérgicos nos mecanismos de supressão do fogo.
- Levar a cabo programas de ensaio mais vastos que englobem a determinação da influência dos NM por exemplo no comportamento em fluência, na resistência química e aos agentes ambientais dos produtos finais.
- Investigação mais pormenorizada dos possíveis impactos da produção destes produtos com NM para a segurança humana e ambiental.

Como se pode constatar serão ainda necessárias novas pesquisas e a realização de um maior número de trabalhos de investigação para preencher as lacunas existentes e conseguir melhorar e/ou criar um produto final que consiga possuir todas as propriedades/características ambicionadas.

## **7.4. Considerações finais**

A evolução da Humanidade foi sempre marcada pela descoberta e utilização de novos materiais e tecnologias, o que levou a que os períodos da nossa História fossem referenciados pelas alturas das grandes revoluções tecnológicas. O século passado será provavelmente mencionado como o das tecnologias de informação e o próximo período será possivelmente, o da nanotecnologia. Os NM, além de terem aberto as portas para novas tecnologias, são um grupo de materiais que permite desenvolver produtos com propriedades nunca antes alcançadas. A capacidade de processar ou modificar materiais sempre determinou a evolução tecnológica da Humanidade; contudo, a par desta, devem ser sempre tomadas medidas de precaução de forma a garantir que as descobertas daí advindas não tenham impactos negativos para o Ambiente e para o Homem.

Assim, todos os trabalhos de investigação relacionados com a nanotecnologia devem ser realizados integradamente e sob uma perspetiva de sustentabilidade, por forma a que os novos materiais, produtos ou funcionalidades que daí advenham não comprometam a segurança humana e/ou ambiental. O contínuo avanço da nanotecnologia, bem como o associado à Engenharia dos polímeros, refletir-se-á inevitavelmente no progressivo desenvolvimento dos materiais de betão polimérico, nomeadamente na criação de novos compósitos betão-polímero de desempenho melhorado ou com novas funcionalidades.

Neste âmbito, o presente estudo contribuiu para demonstrar os potenciais efeitos benéficos no comportamento ao fogo da modificação das matrizes dos compósitos betão-polímero com um sistema

híbrido de nanoalumina e RC à base de fosfinatos. O nano óxido selecionado demonstrou potencial de desenvolver efeitos sinérgicos com os sistemas RC de fosfinatos, podendo levar a uma redução da quantidade total de RC necessário para garantir a segurança ao fogo do produto. Reduzindo os montantes de RC necessários para se atingir o nível de retardação ao fogo desejado, minoram-se os decréscimos das propriedades mecânicas induzidos pelo RC e, simultaneamente, os potenciais riscos para o consumidor final, tendo em consideração que alguns estudos já demonstraram que os RC podem originar problemas respiratórios. Contudo, e atentando ao reverso da medalha, ainda não existe um consenso relativamente à perigosidade da utilização dos NM. Assim sendo, os princípios éticos devem ser respeitados e os potenciais riscos para a saúde, a segurança ou o ambiente devem ser estudados cientificamente o mais rapidamente possível aquando do desenvolvimento de um novo produto com NM, tendo também em vista a preparação de uma possível regulamentação mais adequada.

Este estudo, com todas as suas limitações, pode ser considerado como uma das primeiras etapas de um estudo mais amplo a ser desenvolvido para avaliar o risco de exposição ocupacional aos NM. A quantidade limitada de dados disponíveis, o uso de instrumentação normalizada a nível nacional (pouco sensível a NM) e o âmbito de aplicação do estudo (restrito à escala laboratorial), constituíram algumas das limitações. Mesmo tendo-se consciência dessas limitações, os resultados dão uma visão global do potencial de exposição a NM, identificando e caracterizando os principais cenários de exposição que poderão ocorrer no processamento de NC, sendo o modelo flexível e "exportável" (com a cautela necessária) para avaliação de outros riscos específicos.

Existe ainda uma grande necessidade de investigação e formação relativamente à nanotecnologia por forma a garantir que os “Novos Materiais” sejam “Seguros” a todos níveis, e isso só será possível com a colaboração e compromisso de todos intervenientes: governos, empresas, universidades, centros de investigação e consumidores.

## **7.5. Publicações**

Ao longo deste trabalho foram realizadas diversas publicações em duas linhas distintas: ciência dos materiais (NC e AP) e segurança ocupacional (NM). Dessas publicações destacam-se:

- Proceedings de Conferências Nacionais e Internacionais:
  - Sousa, S.P.B., Ribeiro, M.C.S., Baptista, J.S., 2015. Eficiência dos Equipamentos de Proteção Individual Perante a Exposição a Nanomateriais. In: CICOT 2015 – 3<sup>rd</sup> Working Conditions International Congress, 10-11 September 2015, Porto, Portugal, 17-18.
  - Sousa, S.P.B., Ribeiro, M.C.S., Nóvoa, P. R. O., Pereira, C.M., Ferreira, A.J.M, 2015. Mechanical Behaviour Assessment of Unsaturated Polyester Polymer Mortars Filled With Nano-Sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> And ZrO<sub>2</sub> Particles. In: Materiais 2015 – VII International Materials Symposium | XVII Conference of Sociedade Portuguesa dos Materiais, 21-23 June 2015, Porto, Portugal, Paper 344 (pen-drive).

- Sousa, S.P.B., Ribeiro, M.C.S., Baptista, J.S., 2015. Risk Assessment of Polymer Mortars Modified with Nano  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and Phosphinates. In: DCE2015 - 1<sup>st</sup> Doctoral Congress in Engineering, 11-12 June 2015, Porto, Portugal, 12.
- Sousa, S.P.B., Ribeiro, M.C.S., Nóvoa, P.R.O., Pereira, C.M., Ferreira, A.J.M., 2015. Argamassas poliméricas modificadas com nano-óxidos. PATORREB 2015 – 5<sup>a</sup> Conferência sobre Patologia e Reabilitação de Edifícios, 26-28 de março 2015, Porto, Portugal, 577-582.
- Sousa, S.P.B., Ribeiro, M.C.S., Baptista, J.S., 2014. R&D of Polymer Composite Materials Modified with Nano-Oxides and Phosphinates: Related Risk Assessment. In: International Congress on Environmental Health - Risks and Challenges on Environment, Health and Safety', 24-26 September 2014, Porto, Portugal, 422-424.
- Ribeiro, M.C.S., Sousa, S.P.B., Nóvoa, P.R.O., 2014. An Investigation on Fire and Flexural Mechanical Behaviors of Nano and Micro Polyester Composites. In: 5<sup>th</sup> International Conference on Advanced Nanomaterials, 2-4 July 2014, Aveiro, Portugal, 35.
- Sousa, S.P.B., Ribeiro, M.C.S., Nóvoa, P.R.O., Pereira, C.M., Ferreira, A.J.M., 2014. Polymer composite materials modified with nano-oxides and phosphinates hybrid flame retardant systems. In: CLB-MCS 2014 – Congresso Luso-Brasileiro de Materiais de Construção Sustentáveis, 5-7 março 2014, Guimarães, Portugal, Vol. 1, 149-158.
- Sousa, S.P.B. Ribeiro, M.C.S., Baptista, J.S., 2014. Occupational issues of cementitious materials with nano-oxides. In: SHO2014 - International Symposium on Occupational Safety and Hygiene, 13-14 February 2014, Guimarães, Portugal, 430-432.
- Ribeiro, M.C.S., Sousa, S.P.B., Pereira, C.M.C., Nóvoa, P.R.O., Ferreira, A.J.M., 2013. Análise experimental do comportamento térmico e mecânico de compósitos poliméricos modificados com nano-óxidos metálicos e fosfinatos. CIBEM 2013 - XI Congreso Iberoamericano de Ingenieria Mecânica, 11-14 Noviembre 2013, La Plata, Argentina, 34.
- Sousa, S., Baptista, J.S., Ribeiro, M.C.S., 2013. Polymer nano and submicro composites risk assessment. In: CICOT 2013 - 2nd Working Conditions International Congress, 5-6 September 2013, Porto, Portugal, Vol. 1, 175-180.
- Ribeiro, M.C.S., Sousa, S.P.B., Pereira, C.M., Nóvoa, P.R.O., Ferreira, A.J.M., 2013. Thermal stability analysis of polyester based polymer mortars modified with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles and phosphinates hybrid flame retardant systems. In: ICCE21 - 21th Annual International Conference on Composites or Nano Engineering, 21-27 July, 2013, Tenerife, Spain, Session 14c (CD-R).
- Sousa, S., Nóvoa, P.R., Celeste, M.C., Rodrigues, J., Ferreira, A.J.M., Ribeiro, M.C.S., 2013. Fire Safety Analysis of Nanocomposites. In: ICCS17 - 17<sup>th</sup> International Conference on Composite Structures, 17-21 June 2013Porto, Portugal, 96.

- Ribeiro, M.C.S., Sousa, S.P.B., Pereira, C.M.S., Ferreira, A.J.M., Nóvoa, P.R.O. 2012. Fire reaction and mechanical performance analyses of polymer concrete materials modified with micro and nano alumina particles. In: ASPIC 2012 - 7<sup>th</sup> Asian Symposium on Polymers in Concrete, 3-5 October 2012, Istambul, Turquia, Paper C-13.20 (pen-drive).
- Sousa, S.P.B., Ferreira, A.J.M., Ribeiro, M.C.S., 2012. Thermal and Mechanical Behaviour Analysis of Micro and Nano Oxide Particles modified Thermoset Polymers. In: MNMMCS12- International Conference on Mechanics of Nano, Micro and Macro Composite Structures, 18-20 June 2012, Torino, Italy, Paper nº 495 (pen-drive).
- Revistas/Livros:
  - Silva, F., Sousa, S., Arezes, P., Swuste, P., Ribeiro, M., Baptista, J., 2015. Qualitative risk assessment during polymer mortar test specimens preparation-methods comparison. Journal of Physics: Conference Series, 617, 012037.
  - Sousa, S.P.B., Ribeiro, M.C.S., Baptista, J.S., 2015. Potential risks related to the polymer mortars production with nano ZrO<sub>2</sub>. In: Occupational Safety and Hygiene III, Arezes et al. (Eds), Taylor & Francis Group, London, 331-334.
  - Ribeiro, M.C.S., Sousa, S.P.B., Nóvoa, P.R.O., 2015. An Investigation on Fire and Flexural Mechanical Behaviors of Nano and Micro Polyester Composites Filled with SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles. Materials Today: Proceedings, 2(1), 8-19.
  - Sousa, S.P.B., Ribeiro, M.C.S., Nóvoa, P.R.O., Pereira, C.M., Ferreira, A.J.M., 2015. Polymer composite materials modified with nano-oxides and phosphinates hybrid flame retardant systems. Key Engineering Materials, 634, 527-536.
  - Ribeiro, M.C.S., Sousa, S.P.B., Nóvoa, P.R.O., Pereira, C.M., Ferreira, A.J.M., 2014. Fire retardancy enhancement of unsaturated polyester polymer resin filled with nano and micro particulate oxide additives. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 58 (1), 012020.
  - Ribeiro, M.C.S., Sousa, S.P.B., Nóvoa, P.R.O., 2014. The combined effect of phosphinates with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> nano/micro particles on mechanical and fire reaction properties of unsaturated polyester composites. Advanced Science Letters, 20 (10-12), 2291-2298.
  - Sousa, S.P.B., Ribeiro, M.C.S., Baptista, J.S., 2014. Polymeric nanocomposites production risk assessment using different qualitative analyses. In: Occupational Safety and Hygiene II, Arezes et al. (Eds), Taylor & Francis Group, London, 25-30.
  - Sousa, S.P.B., Ribeiro, M.C.S., Baptista, J.S., 2013. Polymer nano and submicro composites risk assessment. International Journal on Working Conditions, 7, 103-119.



- Ribeiro, M.C.S., Sousa, S.P.B., Pereira, C.M., Nóvoa, P.R.O., Ferreira, A.J.M., 2013. Fire reaction and mechanical performance analyses of polymer concrete materials modified with micro and particles. *Restoration of Buildings and Monuments*, 19 (2-3), 195-202.
- Sousa, S.P.B., Ribeiro, M.C.S., Baptista, J.S., 2013. Risk Assessment in Processing Polymer Nanocomposites. In: *Occupational Safety and Hygiene*, Arezes et al. (Eds), Taylor & Francis Group, London, 187-190.



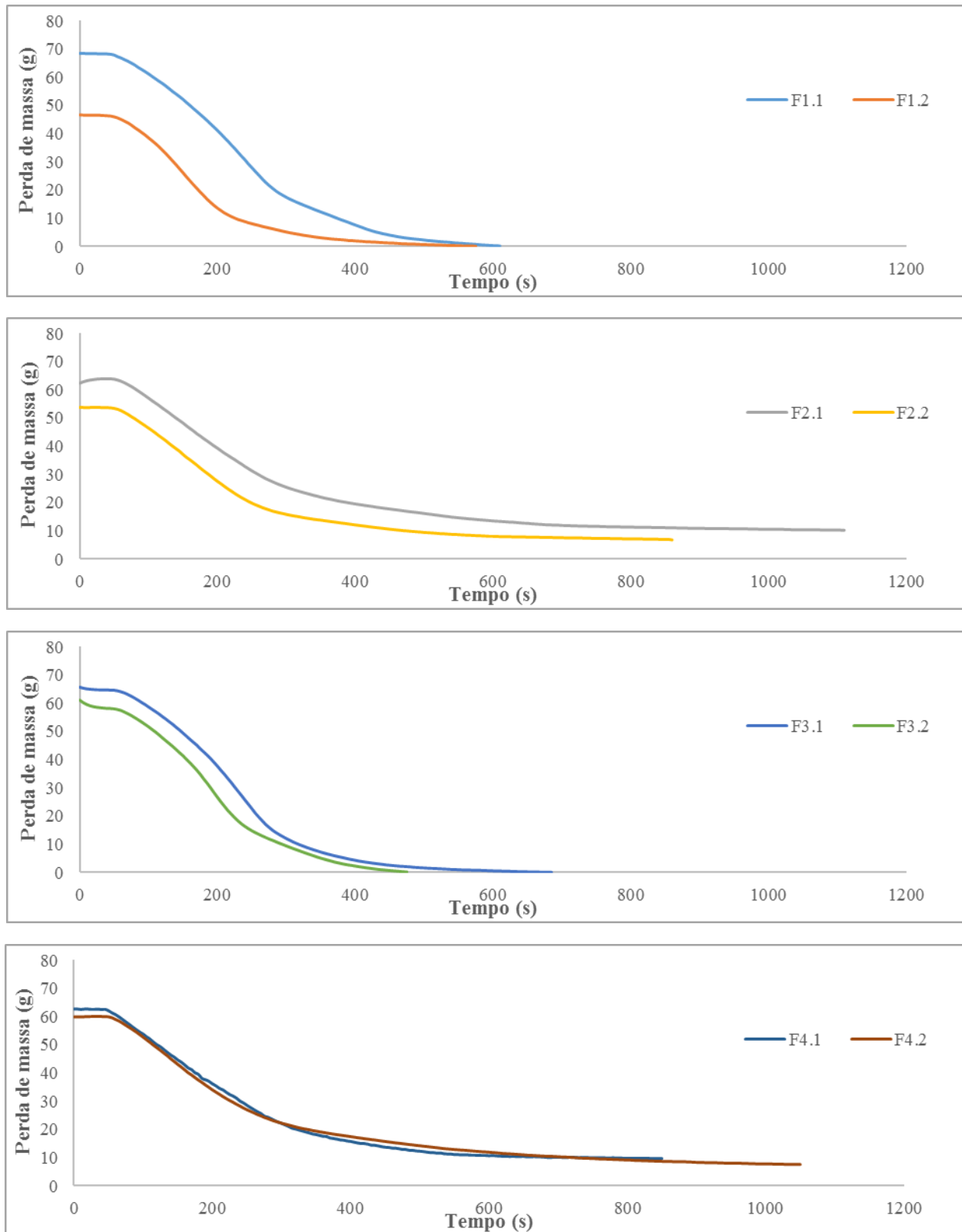
## ANEXOS



## Anexo I – Resultados do ensaio de cone calorimétrico: Nanocompósitos

Tabela A.73 - Resumo dos resultados dos ensaios de cone calorimétrico dos NC

Amostra	F1 Al0-0-60			F2 Al0-15-60			F3 Al2,5-0-60			F4 Al2,5-15-60		
	1	2	Média	1	2	Média	1	2	Média	1	2	Média
PM (%)	99,37	99,24	99,30	86,11	87,67	86,89	98,38	79,21	88,79	84,39	87,67	86,03
TIg (s)	37,00	36,00	36,50	41,00	39,00	40,00	44,00	41,00	42,50	41,00	39,00	40,00
AEE (m <sup>2</sup> /kg)	699,49	631,72	665,61	616,01	561,32	588,67	658,05	823,59	740,82	753,53	534,57	644,05
TLCO (kg/kg)	0,05	0,07	0,06	0,26	0,19	0,23	0,09	0,07	0,08	0,21	0,21	0,21
TLCO <sub>2</sub> (kg/kg)	1,43	1,84	1,63	1,03	0,81	0,92	1,42	1,57	1,50	1,09	0,99	1,04
CEC (MJ/kg)	23,75	22,24	23,00	15,45	14,69	15,07	19,33	19,05	19,19	20,21	18,28	19,25
LTC (MJ/m <sup>2</sup> )	165,97	110,37	138,17	90,64	84,52	87,58	146,66	111,16	128,91	102,77	99,95	101,36
TLCMéd (kW/m <sup>2</sup> )	286,34	202,51	244,43	83,91	91,39	87,65	227,39	421,33	324,36	126,13	98,05	112,09
TLCMáx (kW/m <sup>2</sup> )	637,50	655,90	646,70	286,18	306,24	296,21	698,59	764,17	731,38	313,80	325,52	319,66
Amostra	FS1 Al0-0-60-S			FS2 Al0-15-60-S			FS3 Al2,5-0-60-S			FS4 Al2,5-15-60-S		
	1	2	Média	1	2	Média	1	2	Média	1	2	Média
PM (%)	99,86	99,42	99,64	88,95	85,78	87,36	97,22	96,67	96,95	97,29	85,36	91,33
TIg (s)	33,00	32,00	32,50	36,00	40,00	38,00	39,00	38,00	38,50	31,00	37,00	34,00
AEE (m <sup>2</sup> /kg)	481,34	705,54	593,44	481,54	496,23	488,89	551,12	593,86	572,49	426,01	578,79	502,40
TLCO (kg/kg)	0,11	0,19	0,15	0,29	0,19	0,24	0,14	0,09	0,11	0,19	0,21	0,20
TLCO <sub>2</sub> (kg/kg)	1,55	1,50	1,53	0,93	0,94	0,94	1,27	1,32	1,29	0,83	0,88	0,86
CEC (MJ/kg)	22,82	20,04	21,43	18,60	16,21	17,40	21,51	18,54	20,02	17,22	13,24	15,23
LTC (MJ/m <sup>2</sup> )	152,37	125,67	139,02	81,42	74,94	78,18	161,53	145,64	153,58	94,54	80,48	87,51
TLCMéd (kW/m <sup>2</sup> )	165,62	134,43	150,02	73,70	123,89	98,80	192,40	169,50	180,95	78,17	98,17	88,17
TLCMáx (kW/m <sup>2</sup> )	655,84	787,93	721,88	377,04	296,16	336,60	648,97	737,89	693,43	339,52	317,79	328,65



**Figura A.108 - Variação da perda total de massa no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de NC**

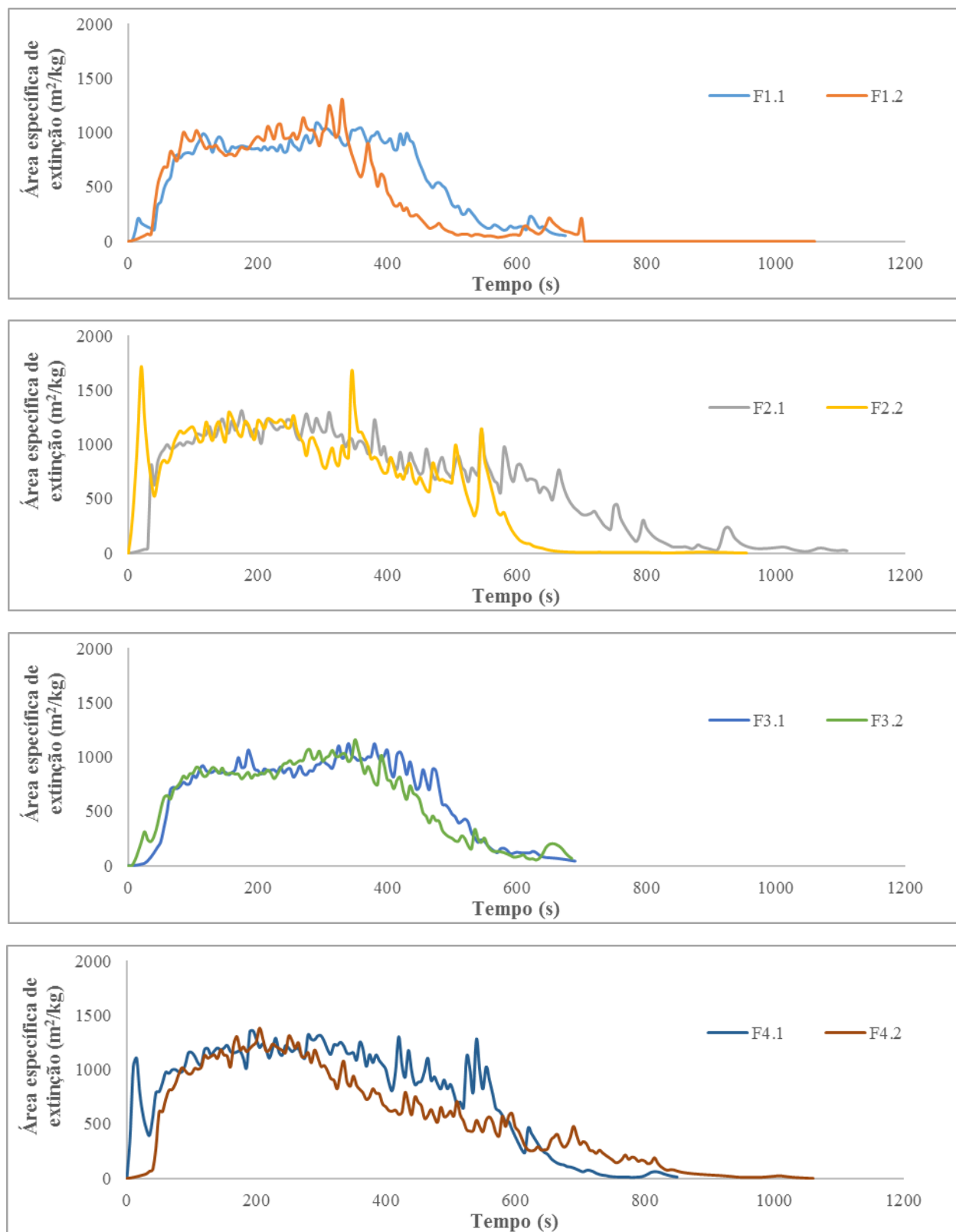
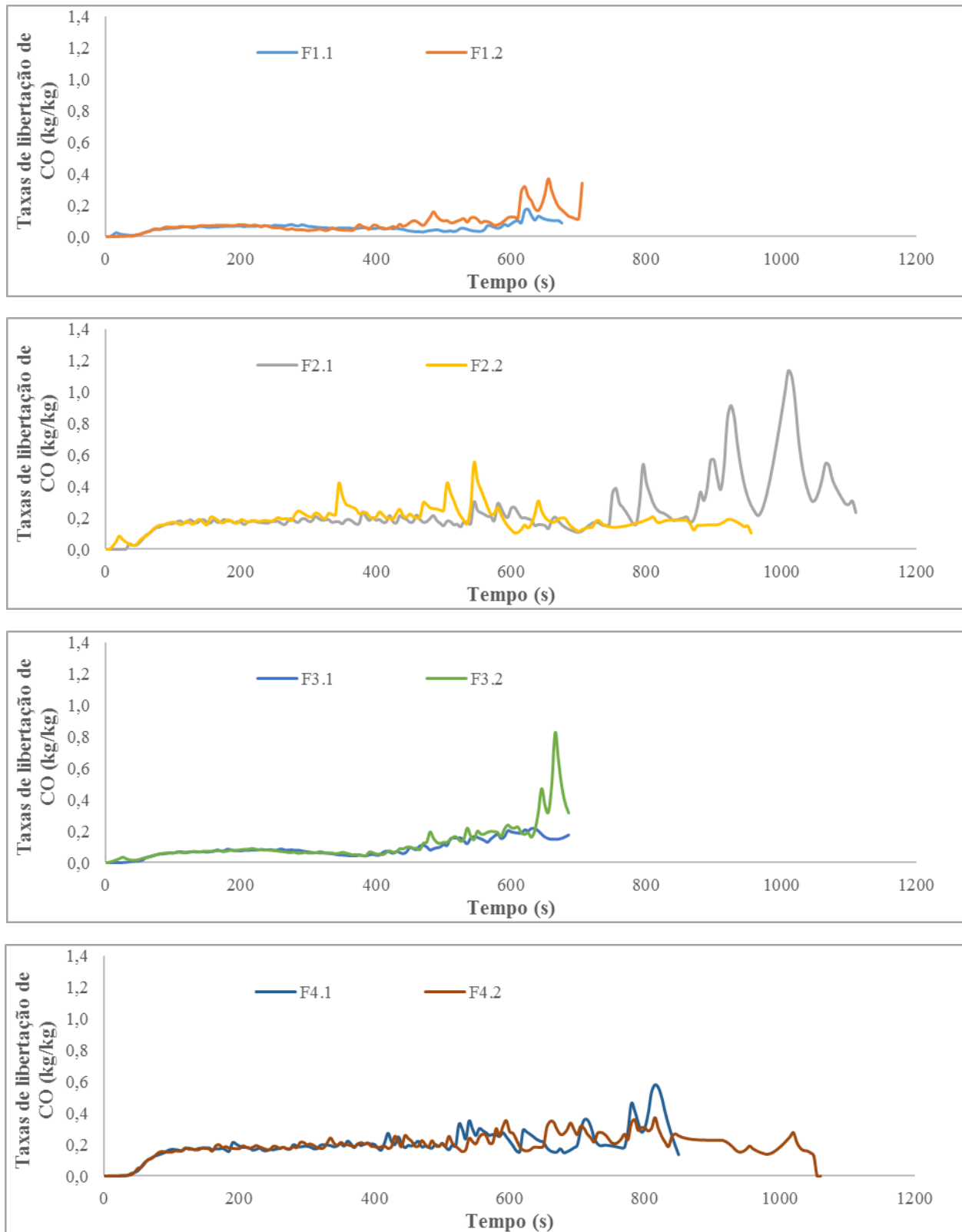


Figura A.109 - Variação da área específica de extinção no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de NC



**Figura A.110 - Variação da taxa de libertação de monóxido no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de NC**



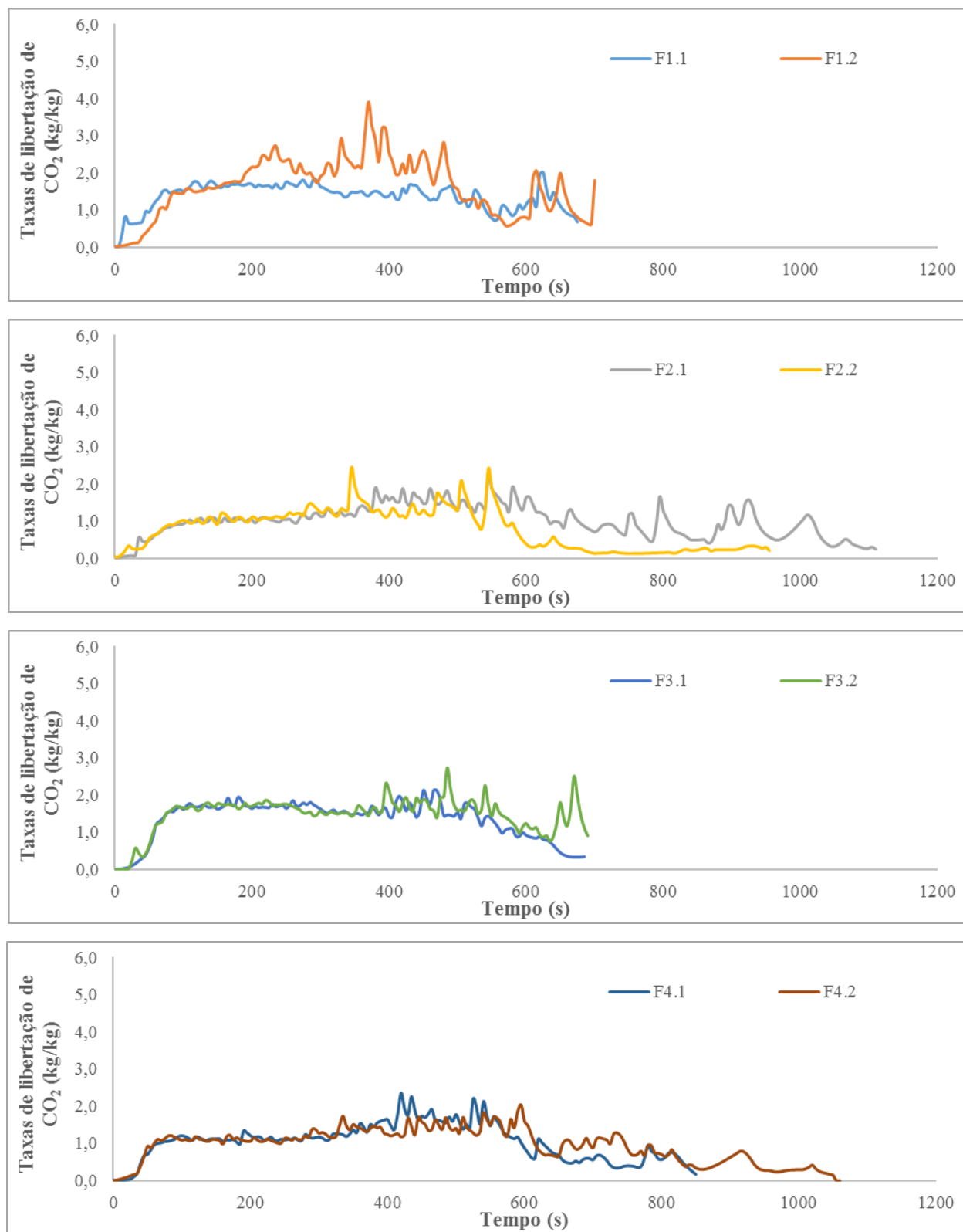
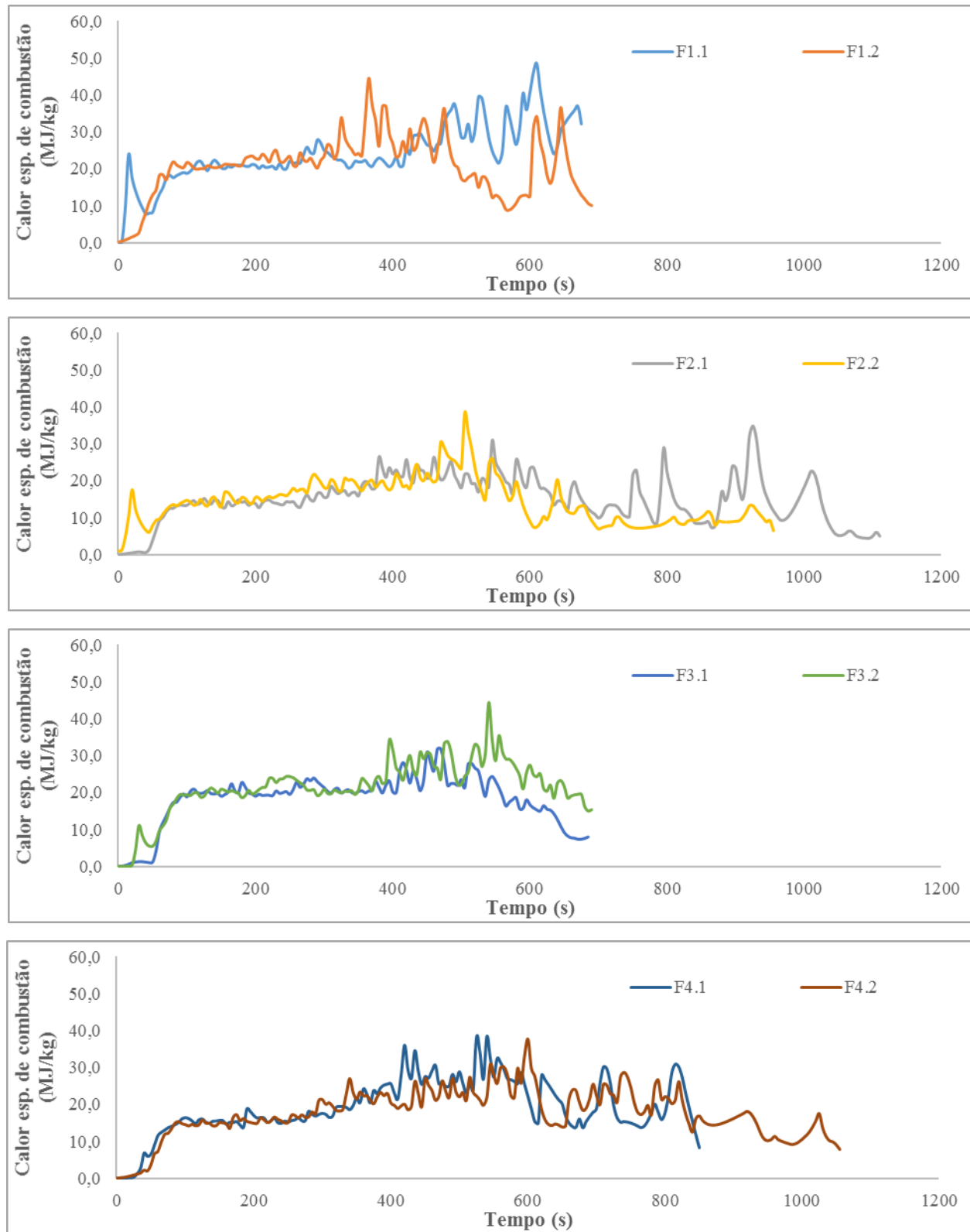


Figura A.111 - Variação da taxa de libertação de dióxido de carbono no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de NC



**Figura A.112 - Variação do calor específico de combustão no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de NC**

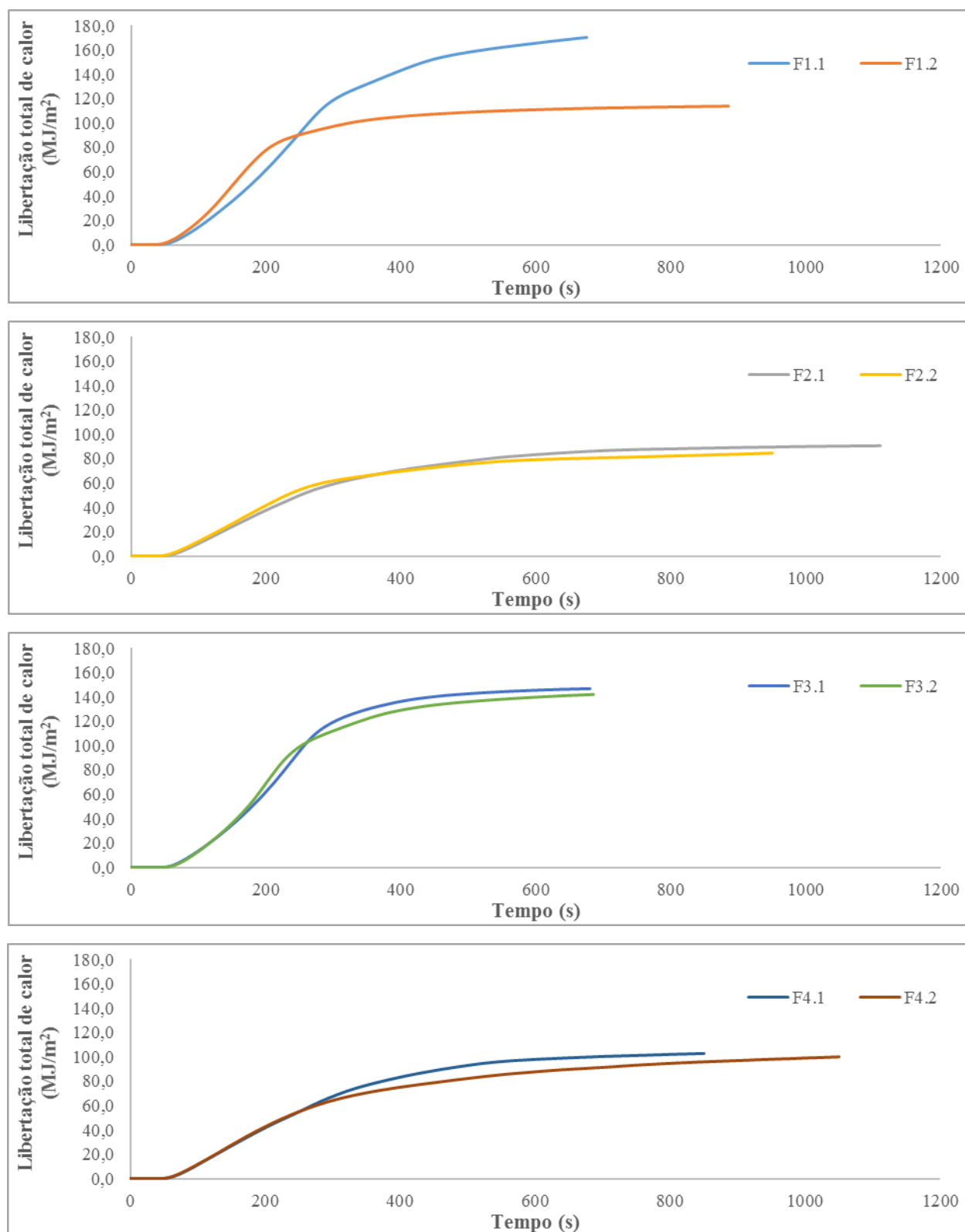


Figura A.113 - Variação da libertação de calor total no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de NC

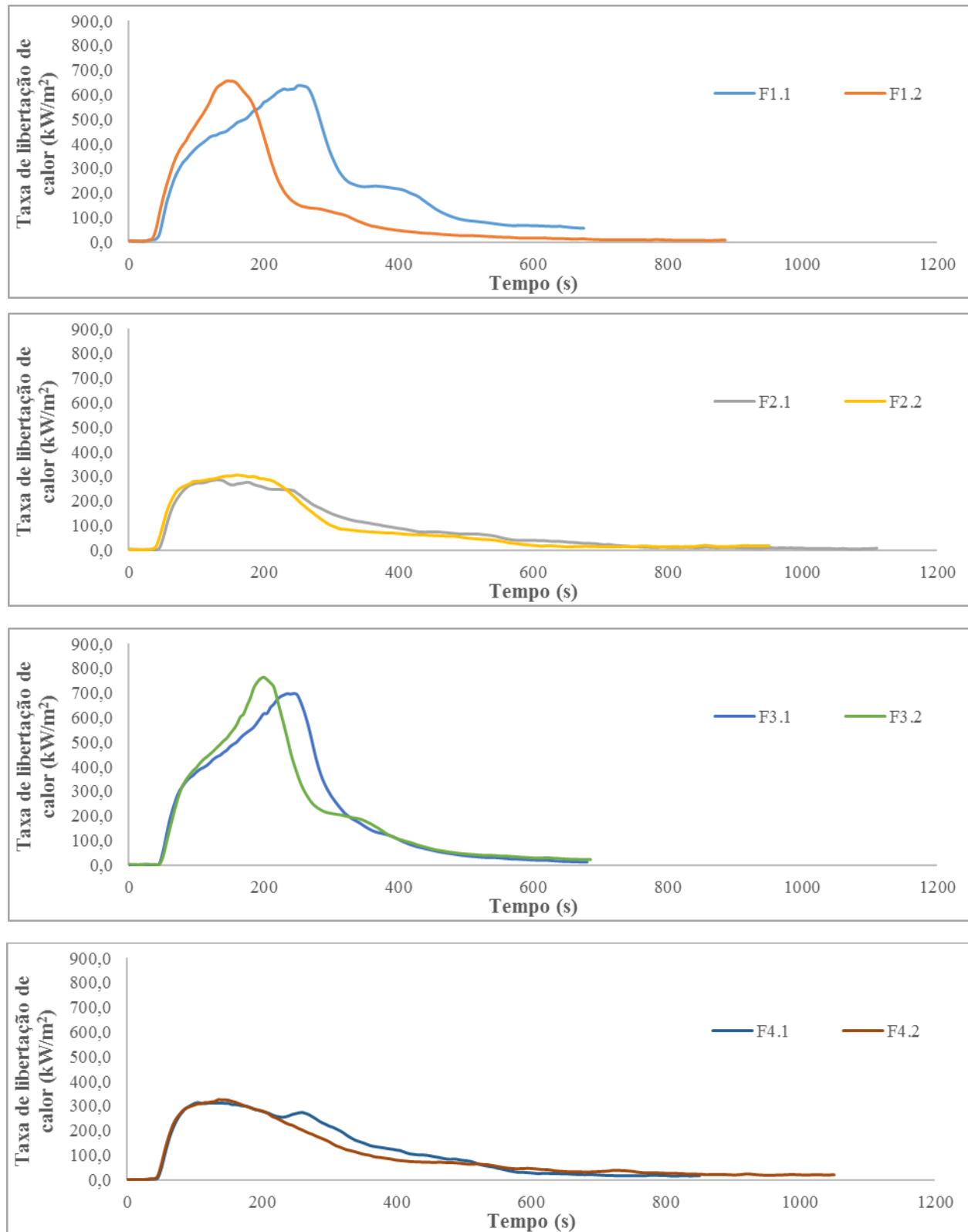


Figura A.114 - Variação da taxa de libertação de calor no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de NC

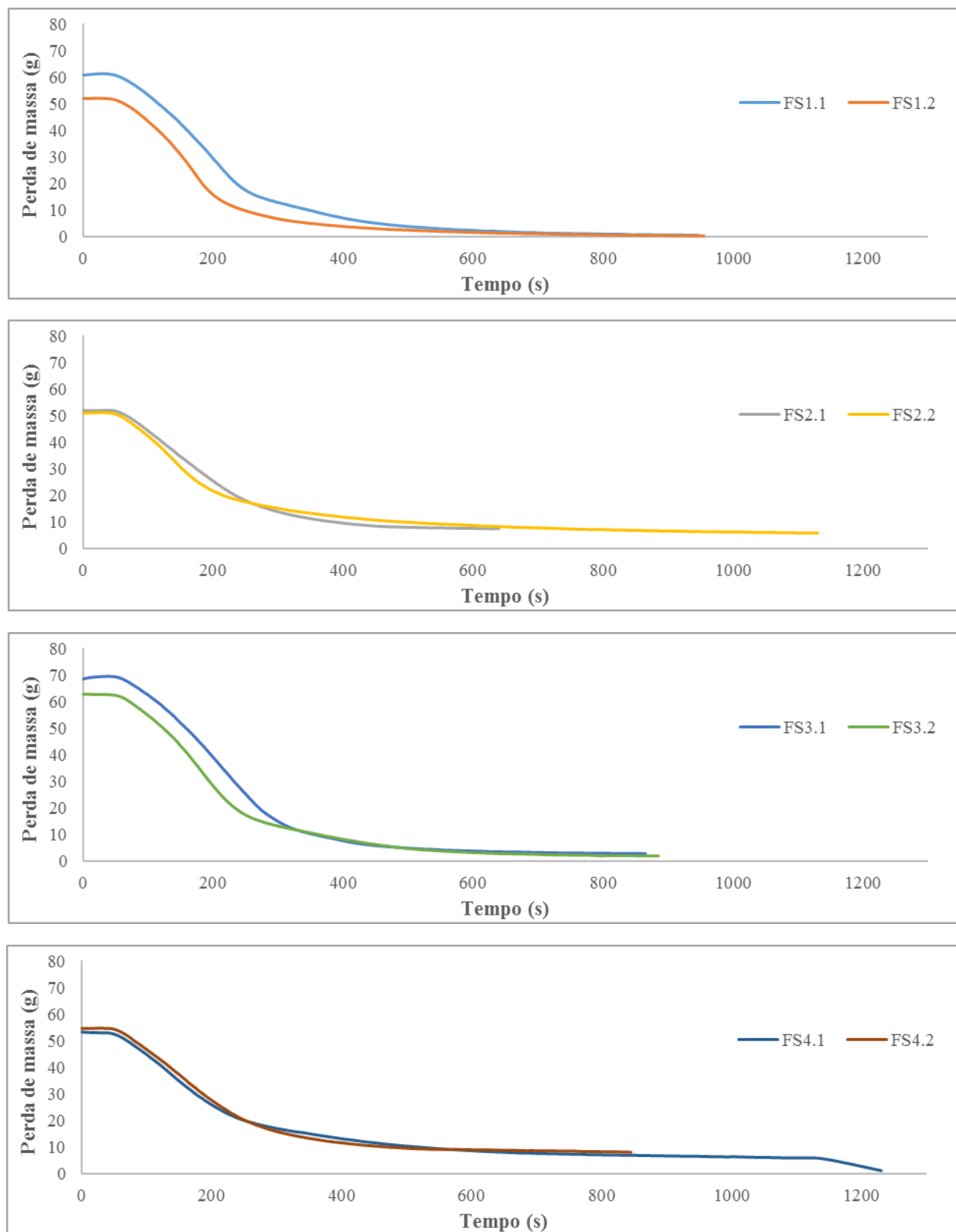
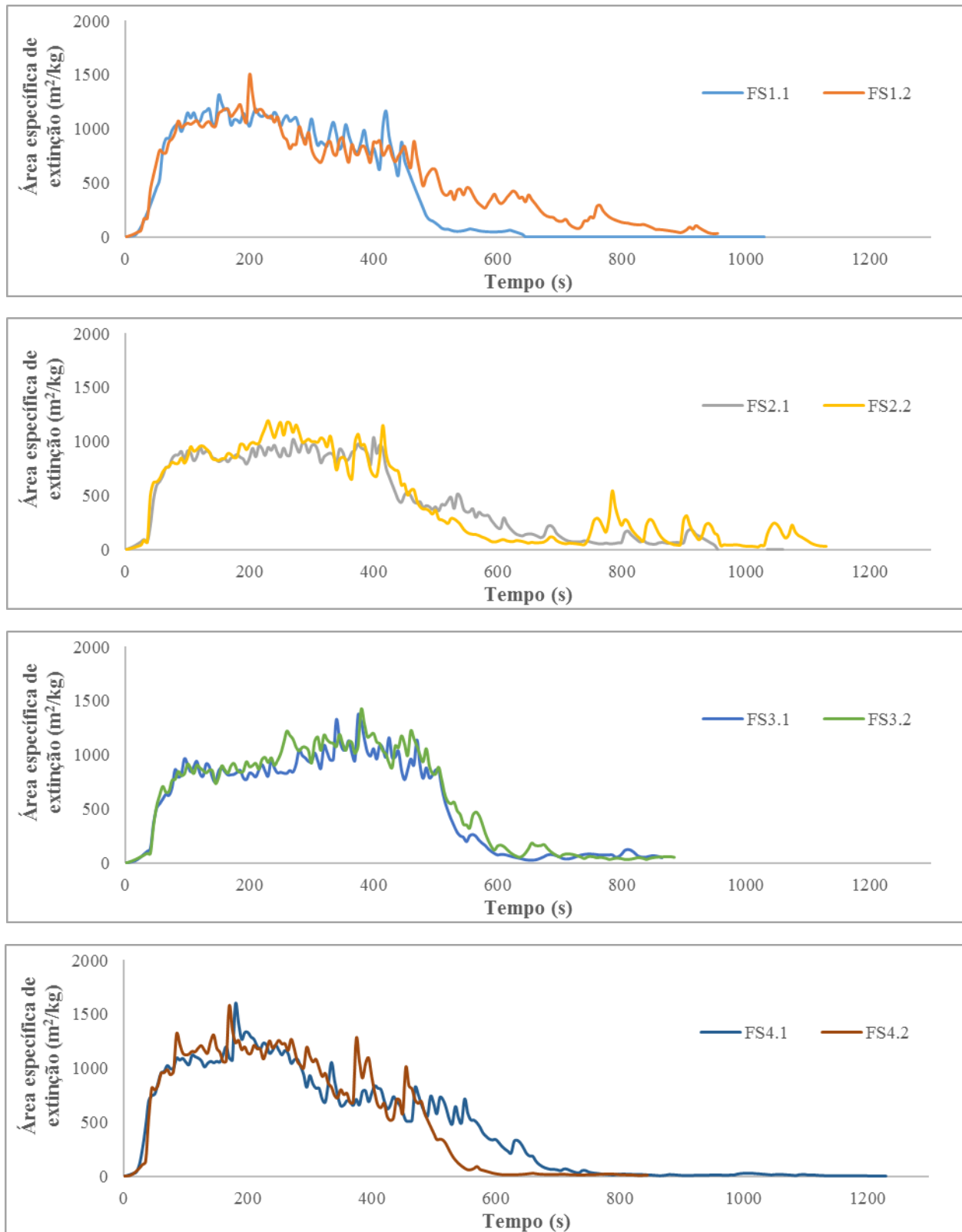


Figura A.115 - Variação da perda total de massa no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de NC



**Figura A.116 - Variação da área específica de extinção no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de NC**

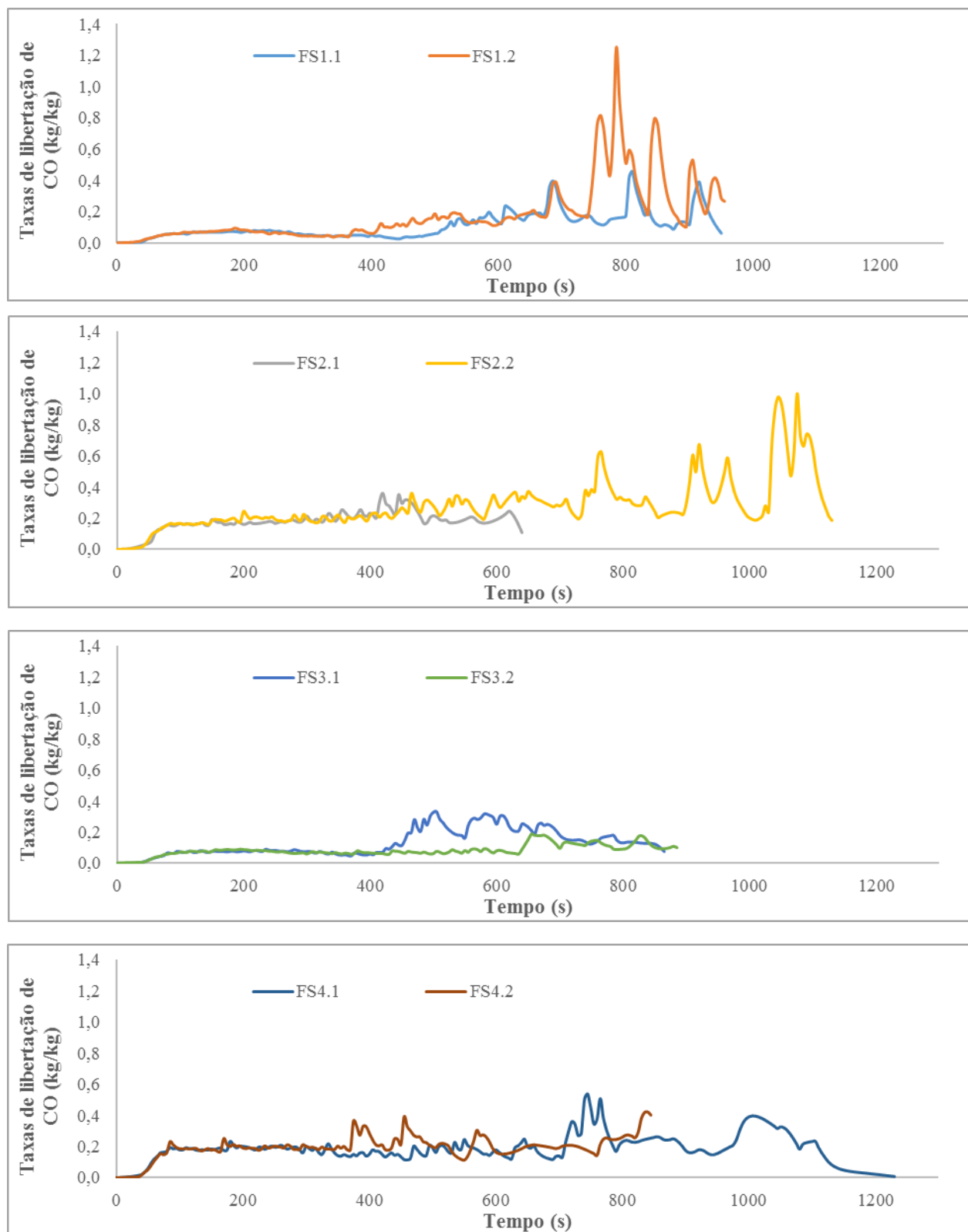
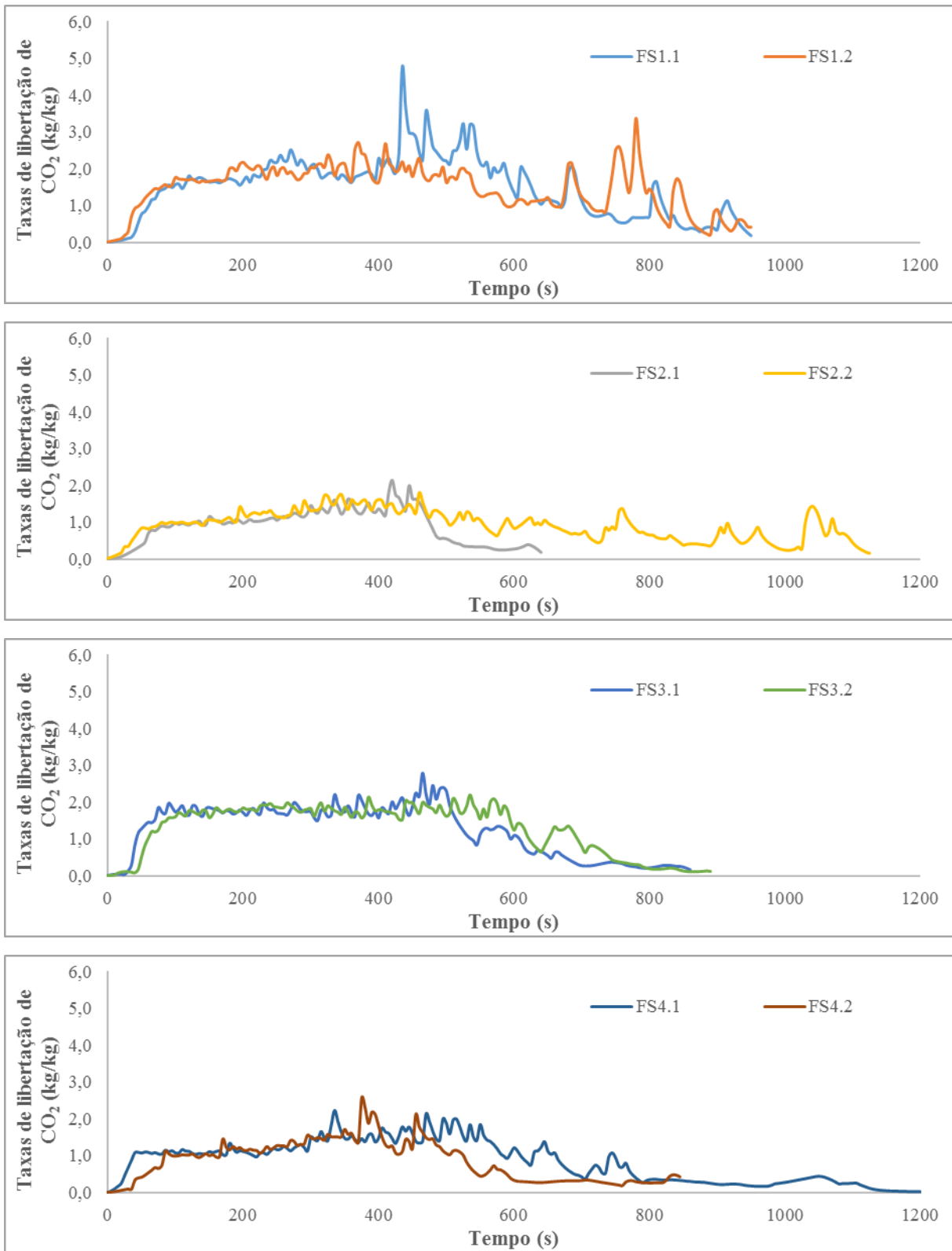
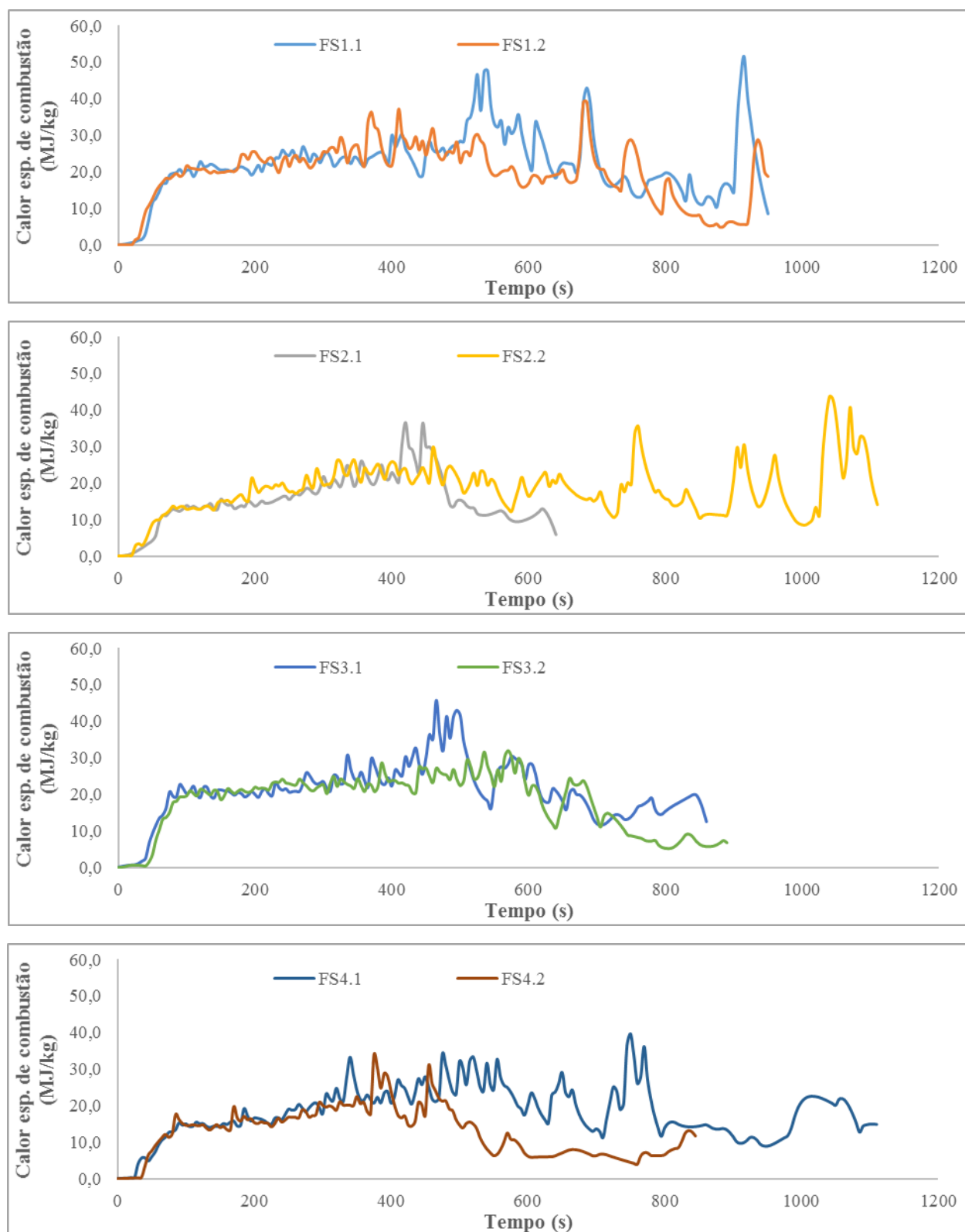


Figura A.117 - Variação da taxa de libertação de monóxido no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de NC

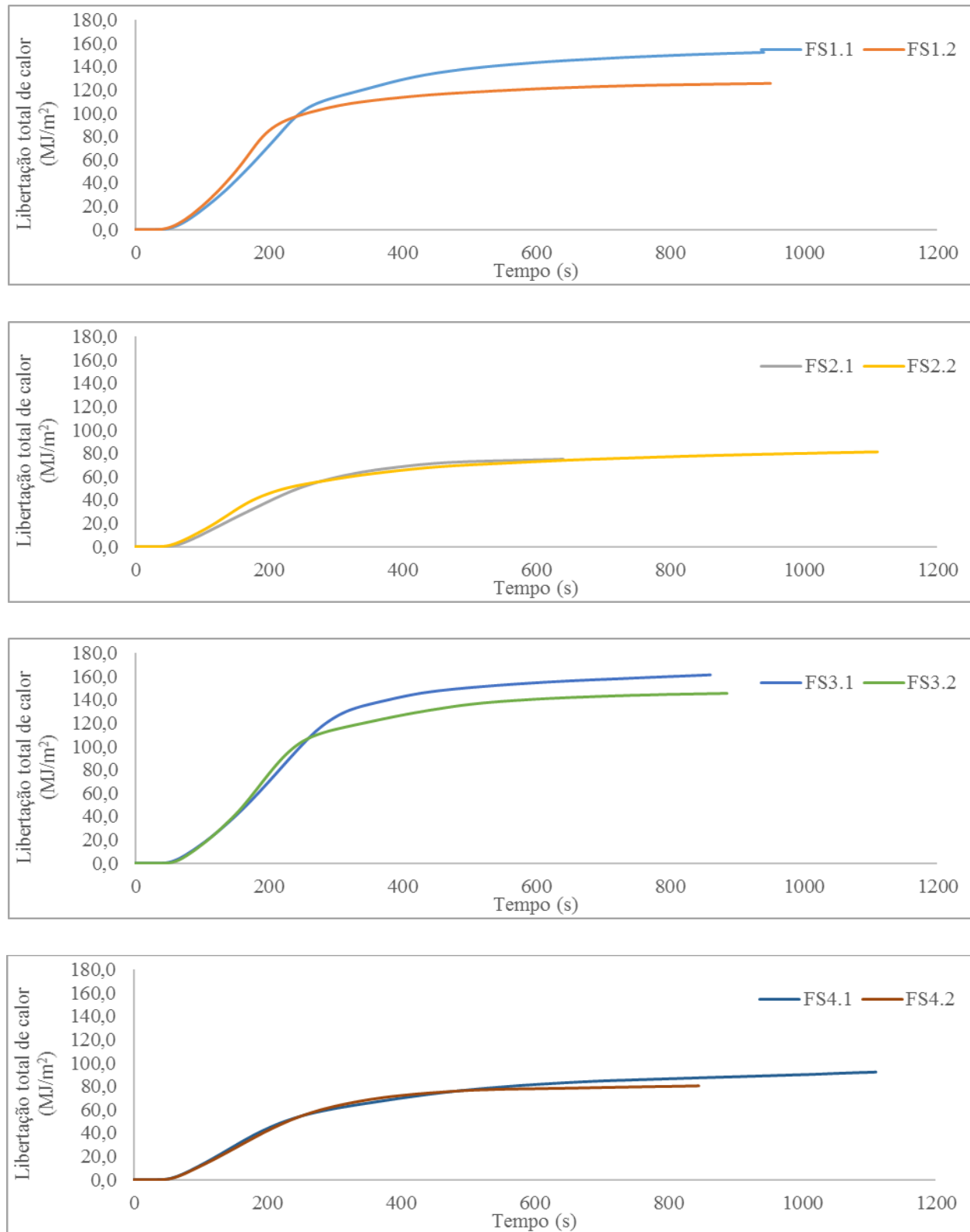


**Figura A.118 - Variação da taxa de libertação de dióxido de carbono no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de NC**





**Figura A.119 - Variação do calor específico de combustão no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de NC**

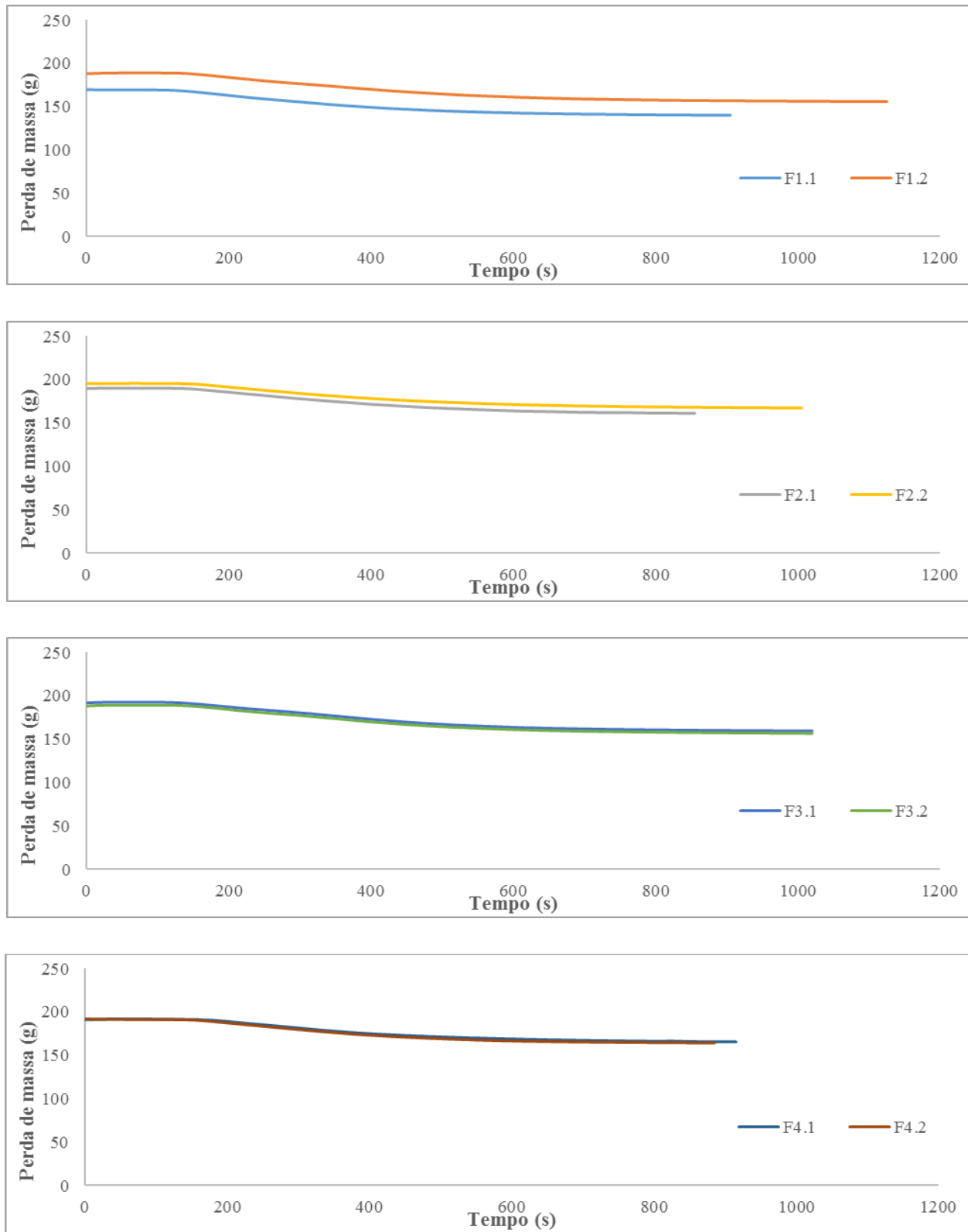


**Figura A.120 - Variação da libertação de calor total no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de NC**

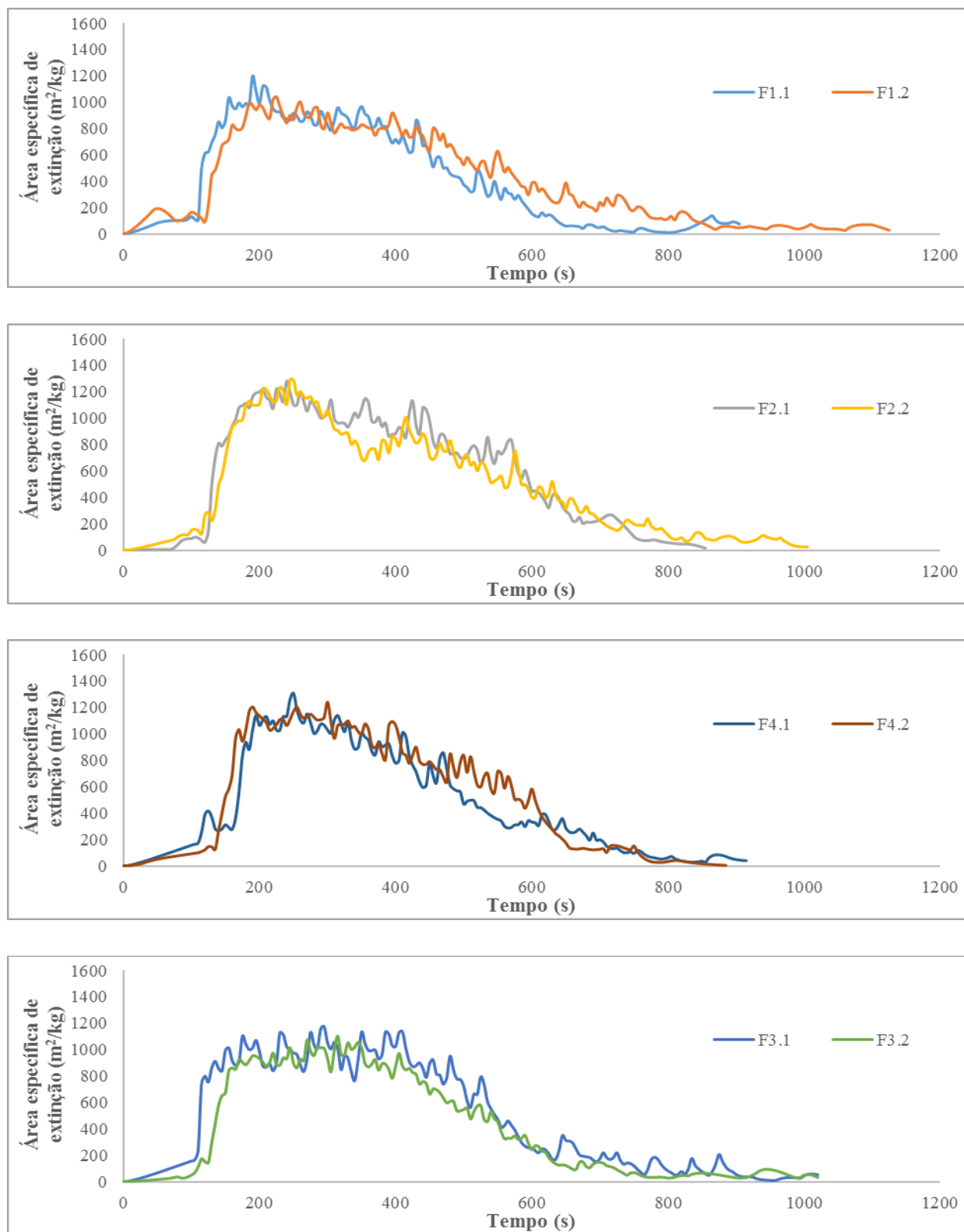
## Anexo II – Resultados do ensaio de cone calorimétrico: Argamassas Poliméricas

Tabela A.74 - Resumo dos resultados dos ensaios de cone calorimétrico dos AP

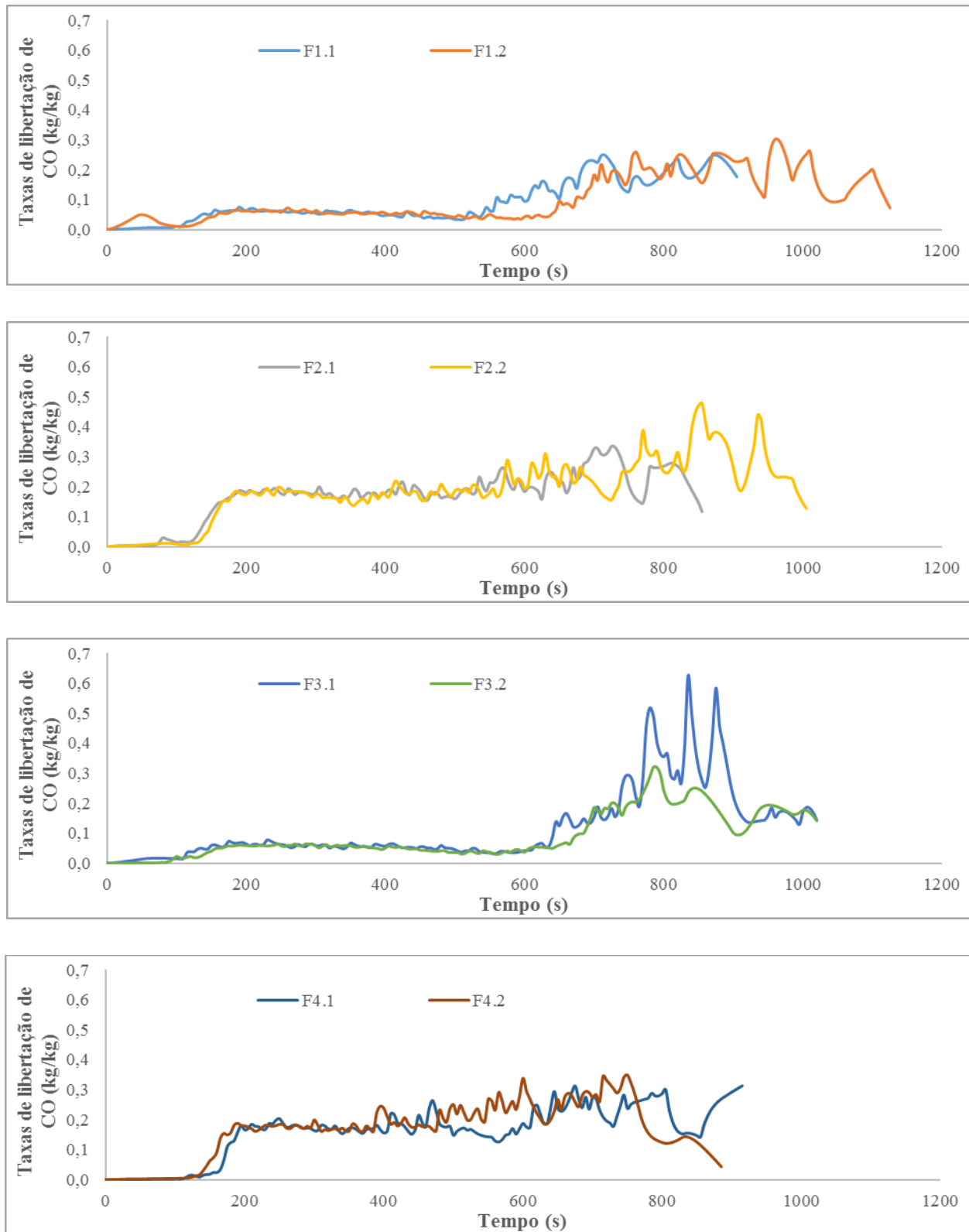
Amostra	F1 AP-A10-0-60			F2 AP-A10-15-60			F3 AP-A12,5-0-60			F4 AP-A12,5-15-60		
	1	2	Média	1	2	Média	1	2	Média	1	2	Média
PM (%)	17,17	17,52	17,35	15,22	14,38	14,79	17,23	17,22	17,22	13,52	14,00	13,76
TIg (s)	106,00	118,00	112,00	120,00	128,00	124,00	92,00	119,00	105,50	153,00	134,00	143,50
AEE (m <sup>2</sup> /kg)	452,09	410,91	431,50	657,07	528,60	592,83	502,21	432,68	467,44	514,87	580,22	547,54
TLCO (kg/kg)	0,10	0,11	0,11	0,20	0,21	0,20	0,13	0,10	0,11	0,19	0,19	0,19
TLCO <sub>2</sub> (kg/kg)	1,47	1,47	1,47	1,09	1,01	1,05	1,51	1,30	1,40	1,03	1,04	1,04
CEC (MJ/kg)	23,19	19,01	21,10	16,04	15,29	15,67	19,83	16,15	17,99	14,32	14,90	14,61
LTC (MJ/m <sup>2</sup> )	75,49	80,88	78,18	57,35	56,43	56,89	79,34	72,30	75,82	47,09	52,05	49,57
TLCMéd (kW/m <sup>2</sup> )	93,10	79,19	86,14	76,49	63,23	69,86	84,29	78,75	81,52	60,66	67,91	64,29
TLCMáx (kW/m <sup>2</sup> )	205,09	198,76	201,92	133,35	131,17	132,26	184,93	187,48	186,20	127,33	133,33	130,33
Amostra	F1S AP-A10-0-60-S			F2S AP-A10-15-60-S			F3S AP-A12,5-0-60-S			F4S AP-A12,5-15-60-S		
	1	2	Média	1	2	Média	1	2	Média	1	2	Média
PM (%)	17,79	17,73	17,76	14,29	14,01	14,15	16,23	16,85	16,56	15,17	14,75	14,96
TIg (s)	121,00	109,00	115,00	117,00	120,00	118,50	109,00	137,00	123,00	122,00	136,00	129,00
AEE (m <sup>2</sup> /kg)	410,06	466,48	438,27	487,24	532,34	509,79	462,06	545,49	503,78	505,22	520,67	512,94
TLCO (kg/kg)	0,12	0,10	0,11	0,21	0,21	0,21	0,09	0,09	0,09	0,19	0,21	0,20
TLCO <sub>2</sub> (kg/kg)	1,40	1,38	1,39	0,93	0,93	0,93	1,33	1,32	1,33	0,96	0,88	0,92
CEC (MJ/kg)	18,58	18,47	18,52	17,51	17,40	17,45	19,94	16,19	18,07	13,93	18,43	16,18
LTC (MJ/m <sup>2</sup> )	81,09	82,98	82,04	49,30	46,35	47,82	80,32	84,15	82,24	55,44	61,42	58,43
TLCMéd (kW/m <sup>2</sup> )	75,36	88,31	81,84	61,44	65,79	63,61	92,12	89,48	90,80	62,06	62,61	62,34
TLCMáx (kW/m <sup>2</sup> )	195,01	193,02	194,01	157,74	147,03	152,38	184,71	178,72	181,72	127,55	136,53	132,04



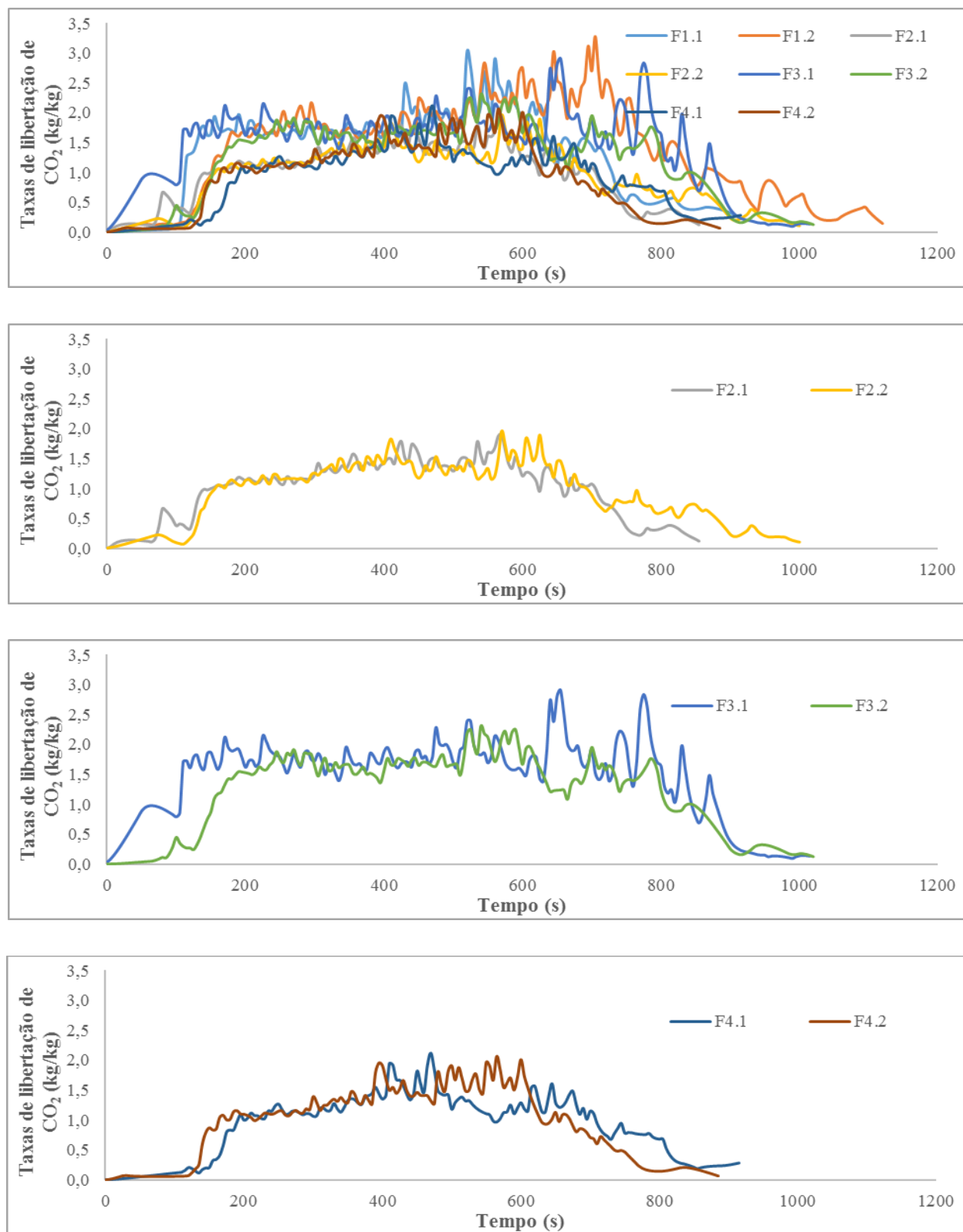
**Figura A.121 - Variação da perda total de massa no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de AP**



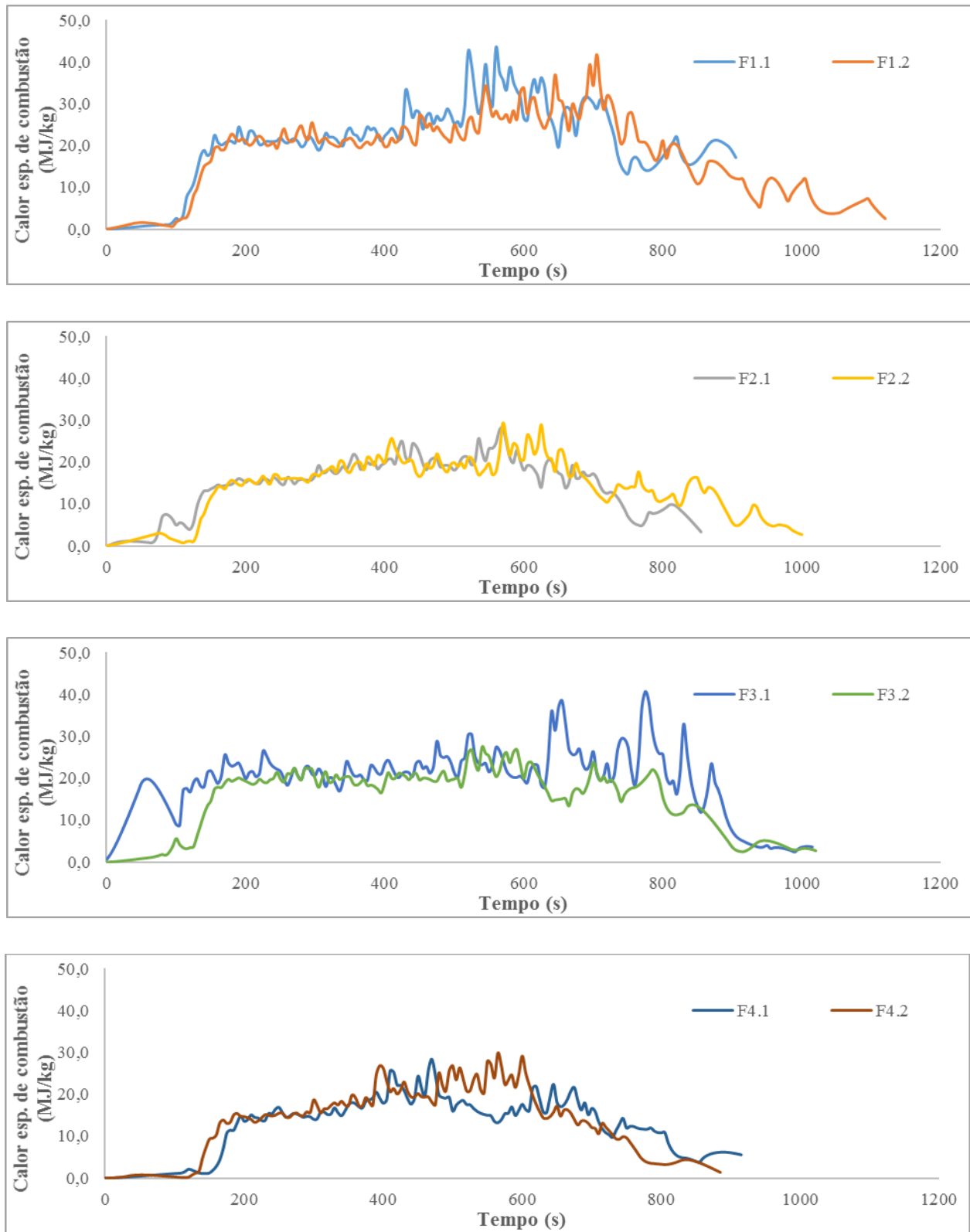
**Figura A.122 - Variação da área específica de extinção no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de AP**



**Figura A.123 - Variação da taxa de libertação de monóxido no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de AP**

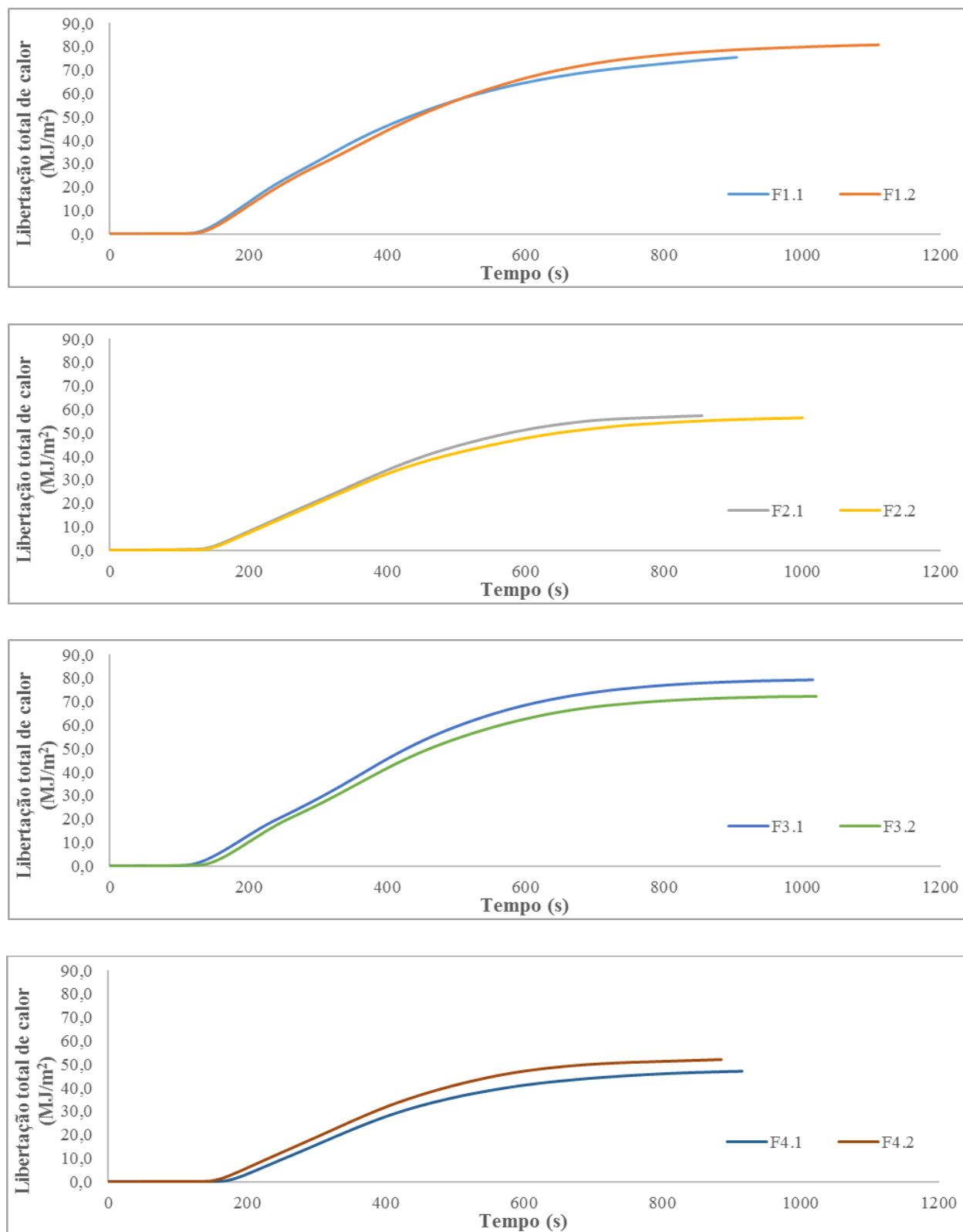


**Figura A.124 - Variação da taxa de libertação de dióxido de carbono no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de AP**

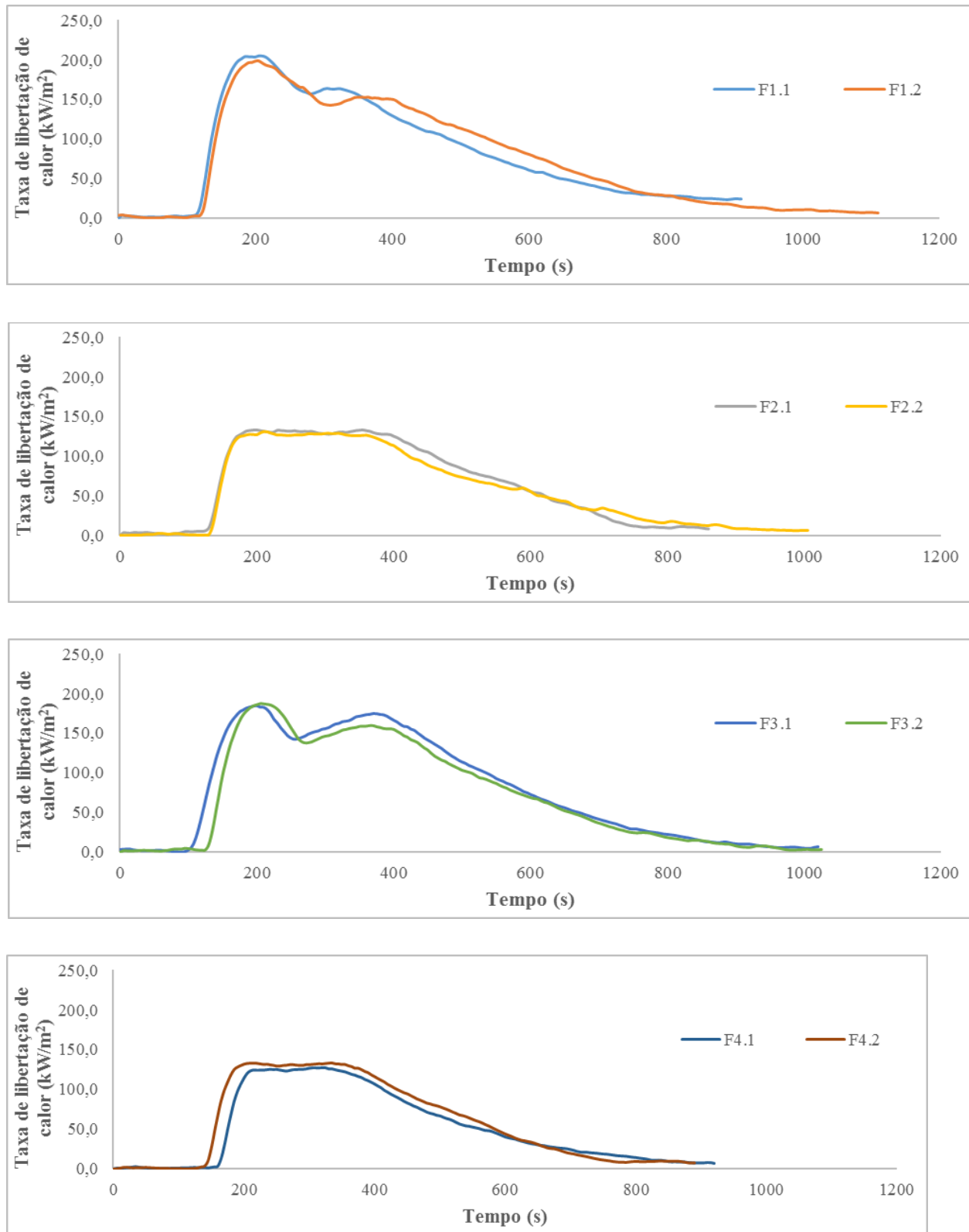


**Figura A.125 - Variação do calor específico de combustão no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano:  
Plano experimental de AP**

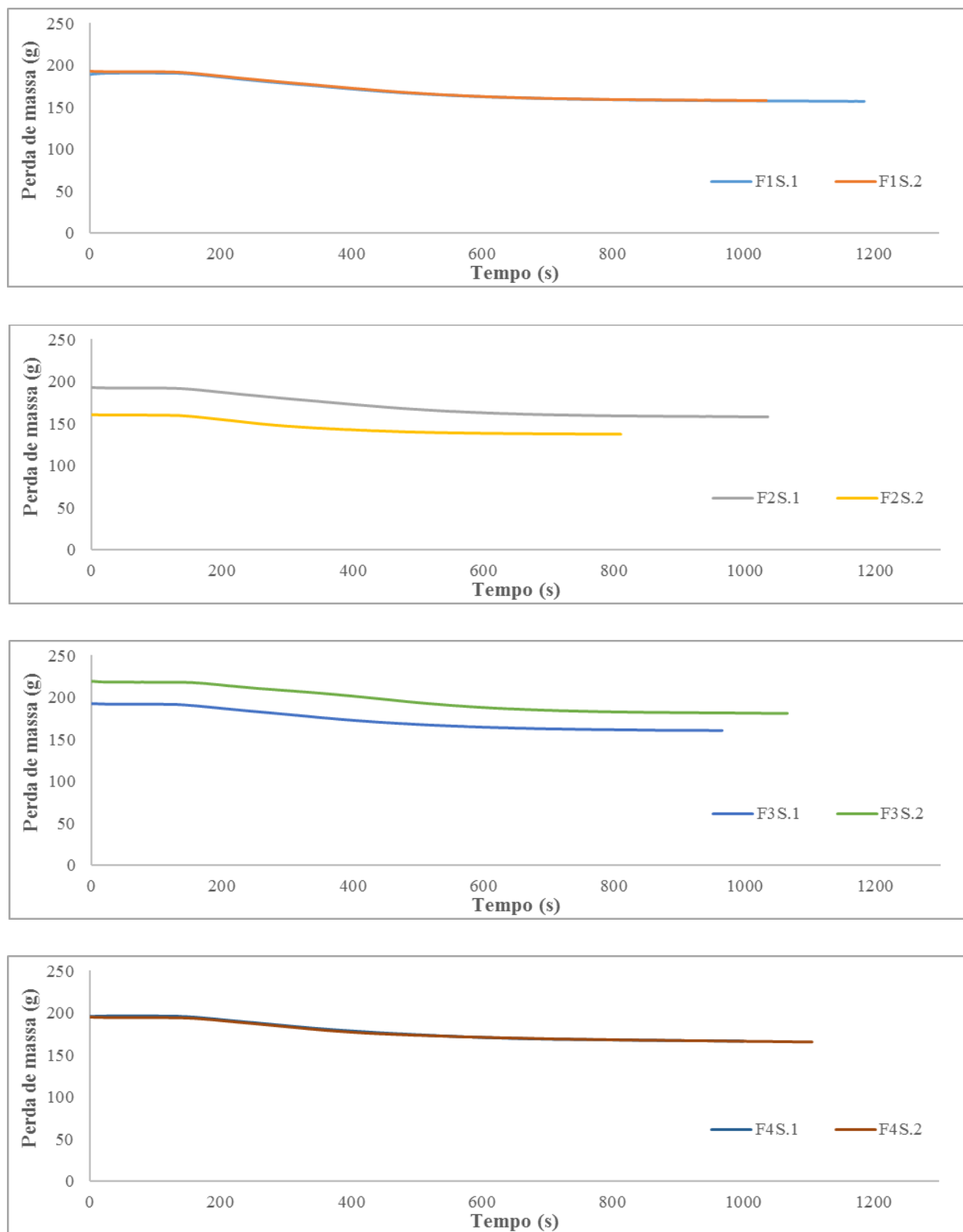




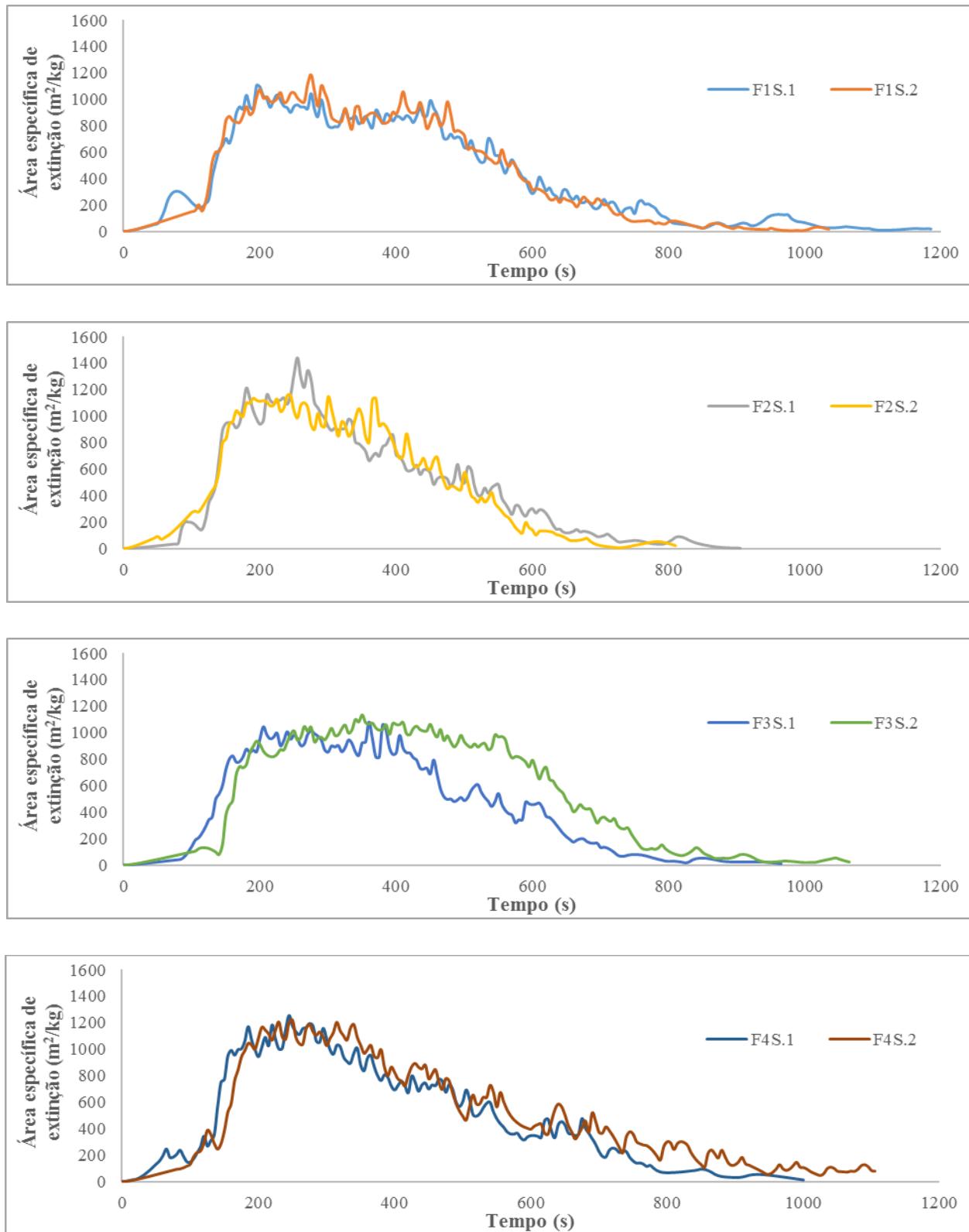
**Figura A.126 - Variação da libertação de calor total no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de AP**



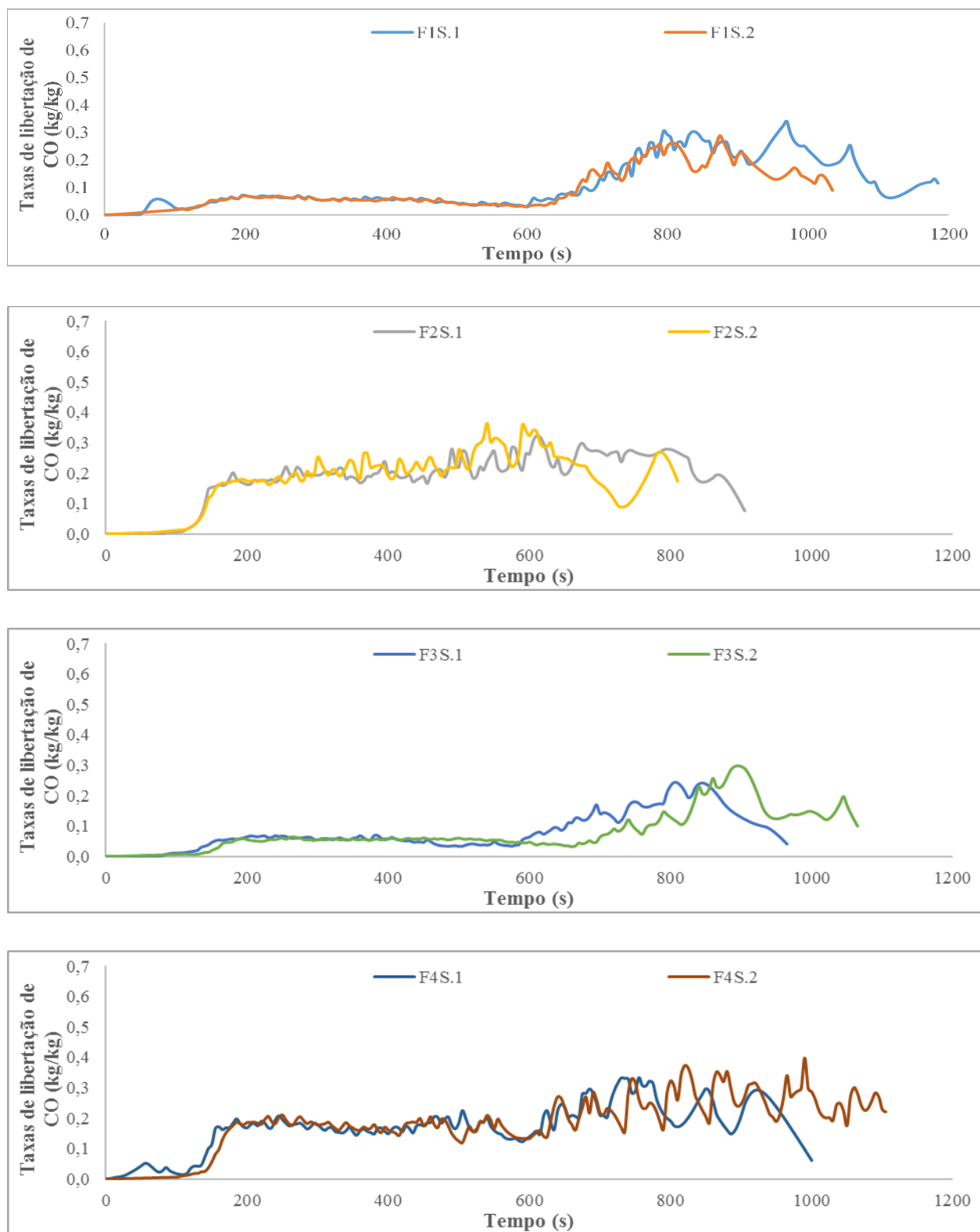
**Figura A.127 - Variação da taxa de libertação de calor no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações sem silano: Plano experimental de AP**



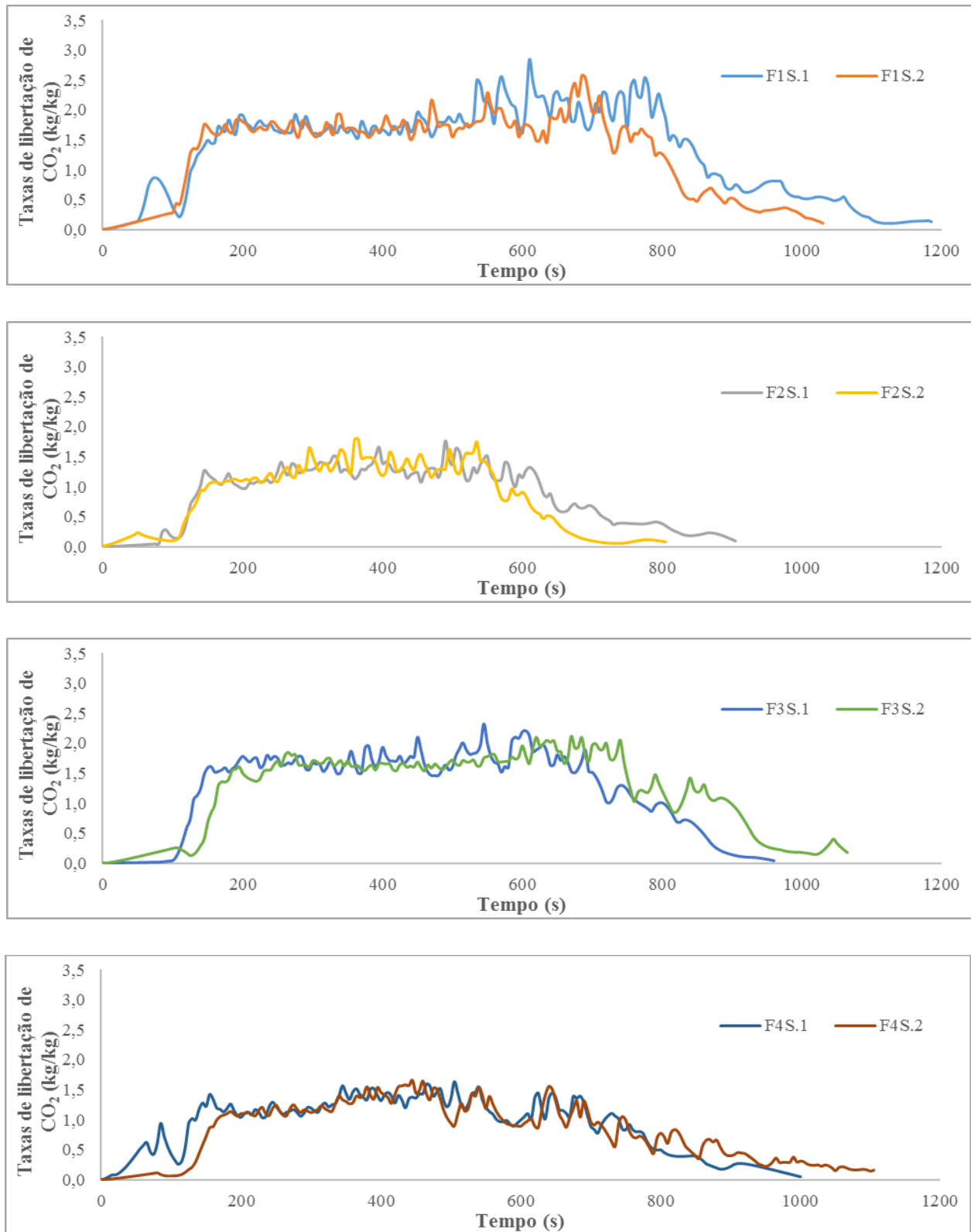
**Figura A.128 - Variação da perda total de massa no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de AP**



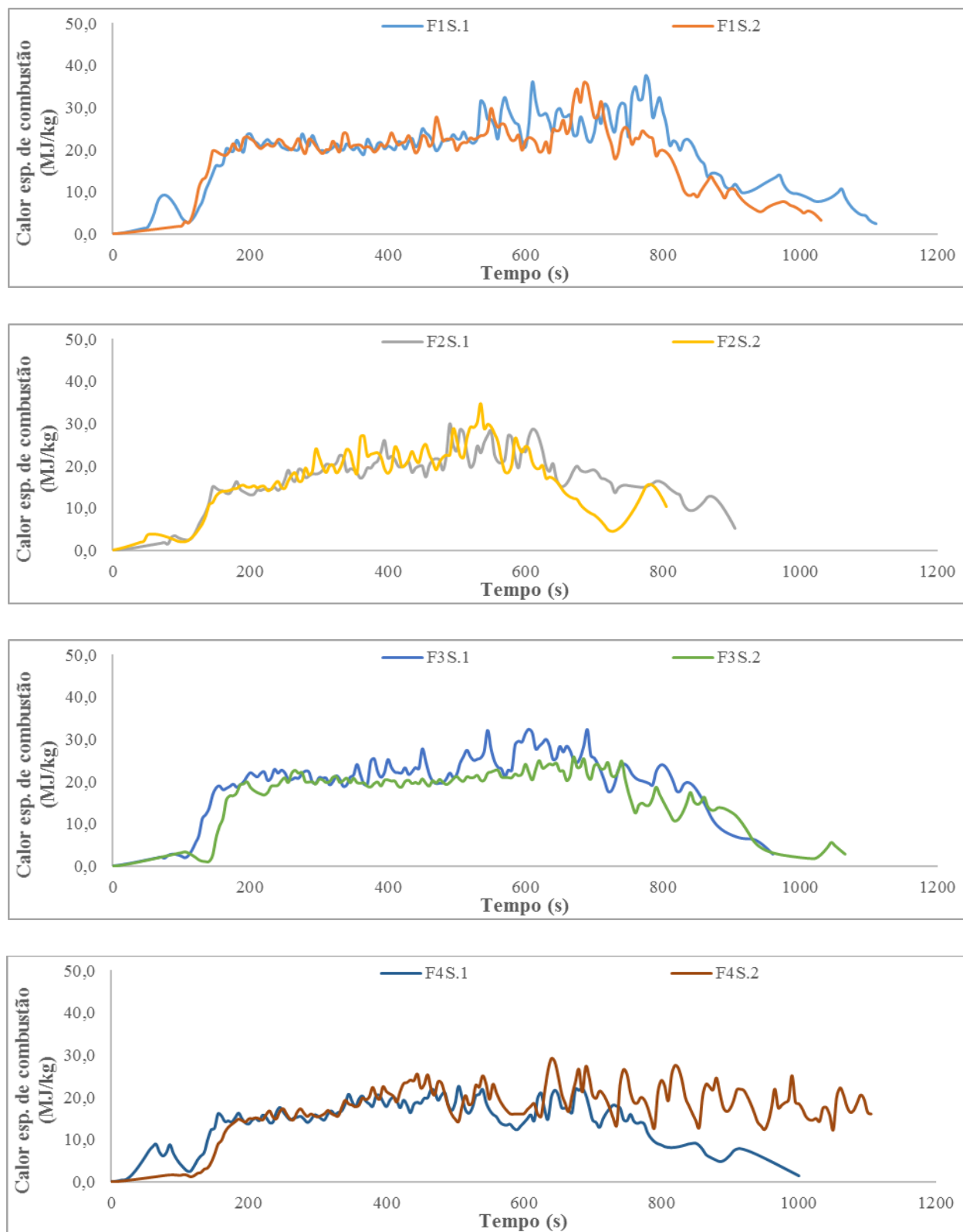
**Figura A.129 - Variação da área específica de extinção no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de AP**



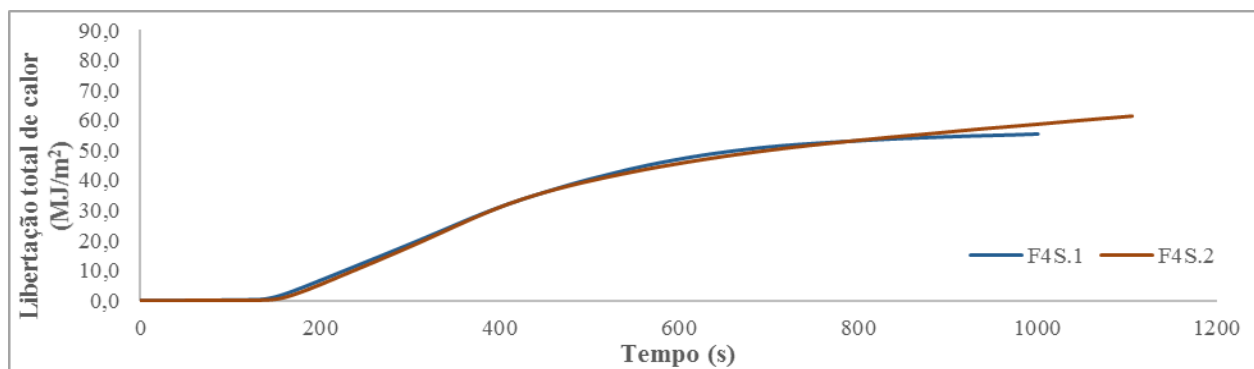
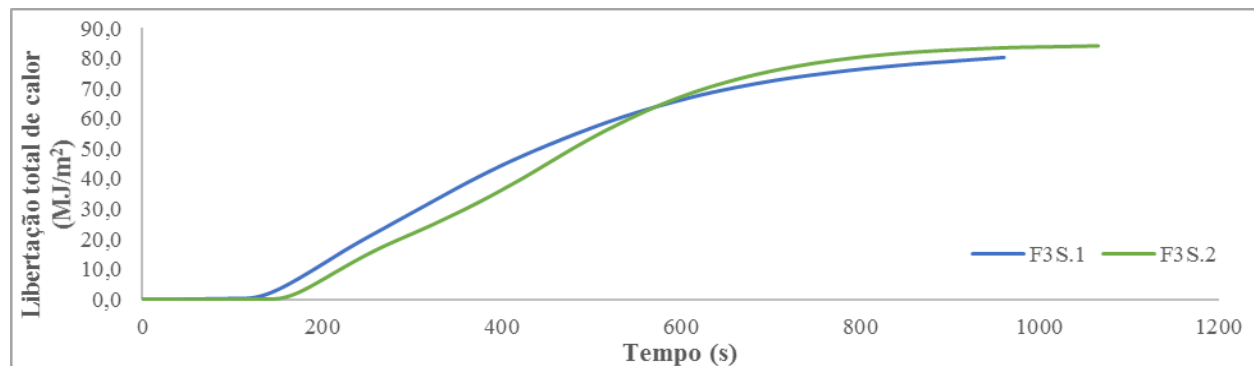
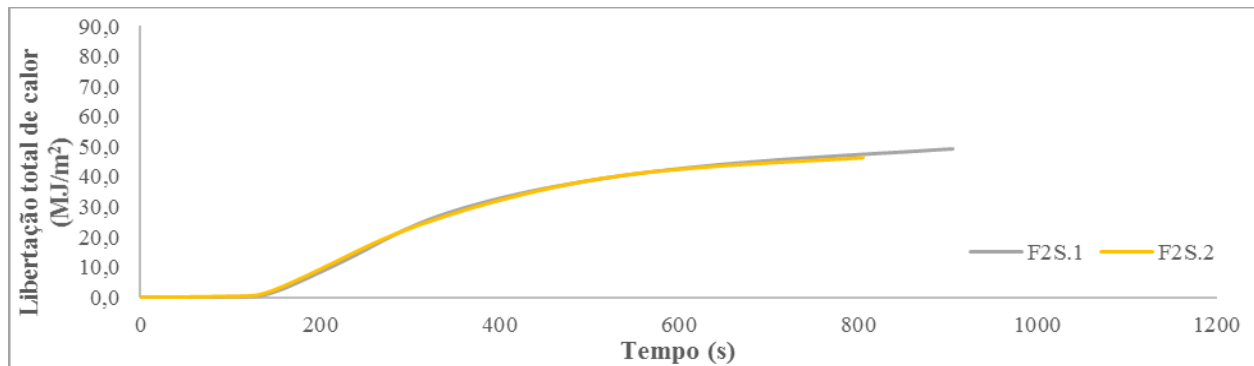
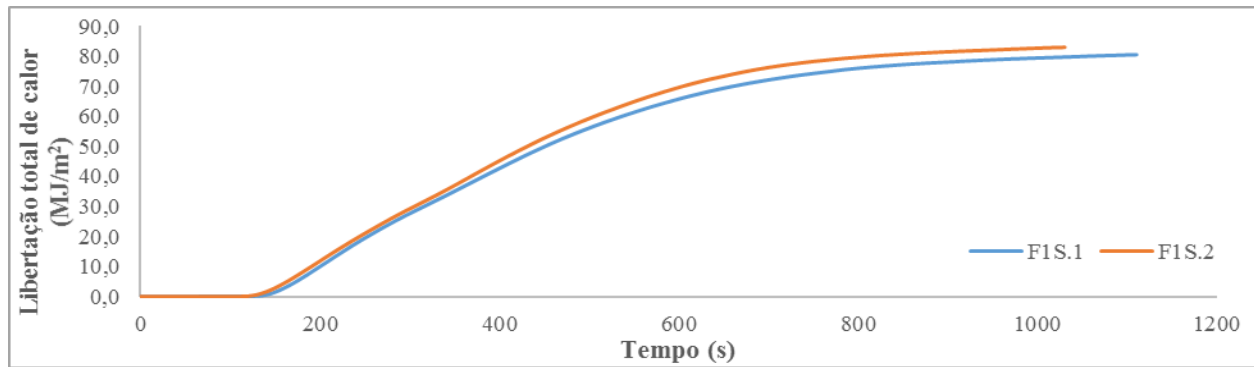
**Figura A.130 - Variação da taxa de libertação de monóxido no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de AP**



**Figura A.131 - Variação da taxa de libertação de dióxido de carbono no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de AP**

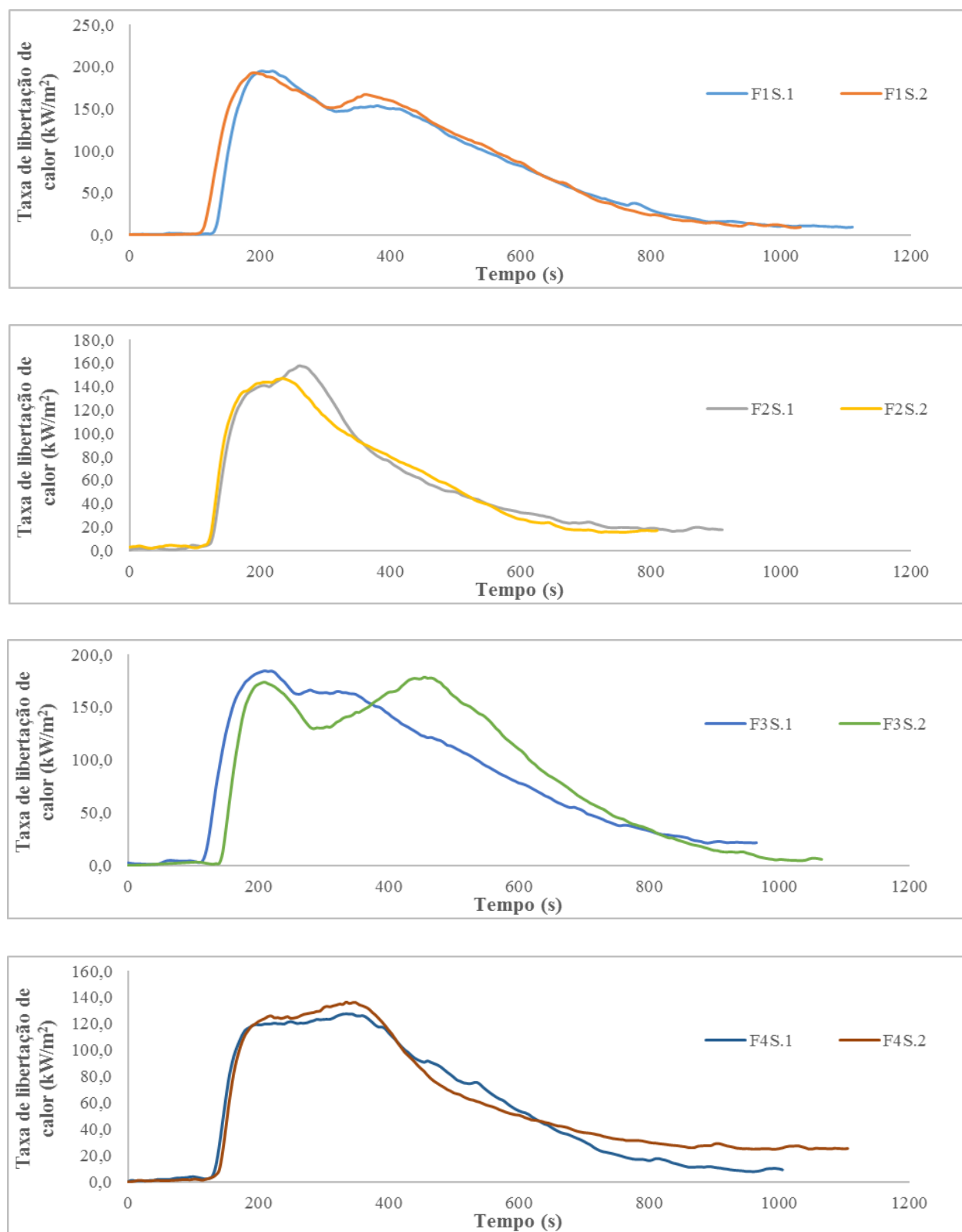


**Figura A.132 - Variação do calor específico de combustão no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de AP**



**Figura A.133 - Variação da liberação de calor total no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de AP**





**Figura A.134 - Variação da taxa de libertação de calor no decurso do ensaio de cone calorimétrico das formulações com silano: Plano experimental de AP**



## Anexo III – Gráficos força/deslocamento obtidos no ensaio de compressão: Plano experimental de AP

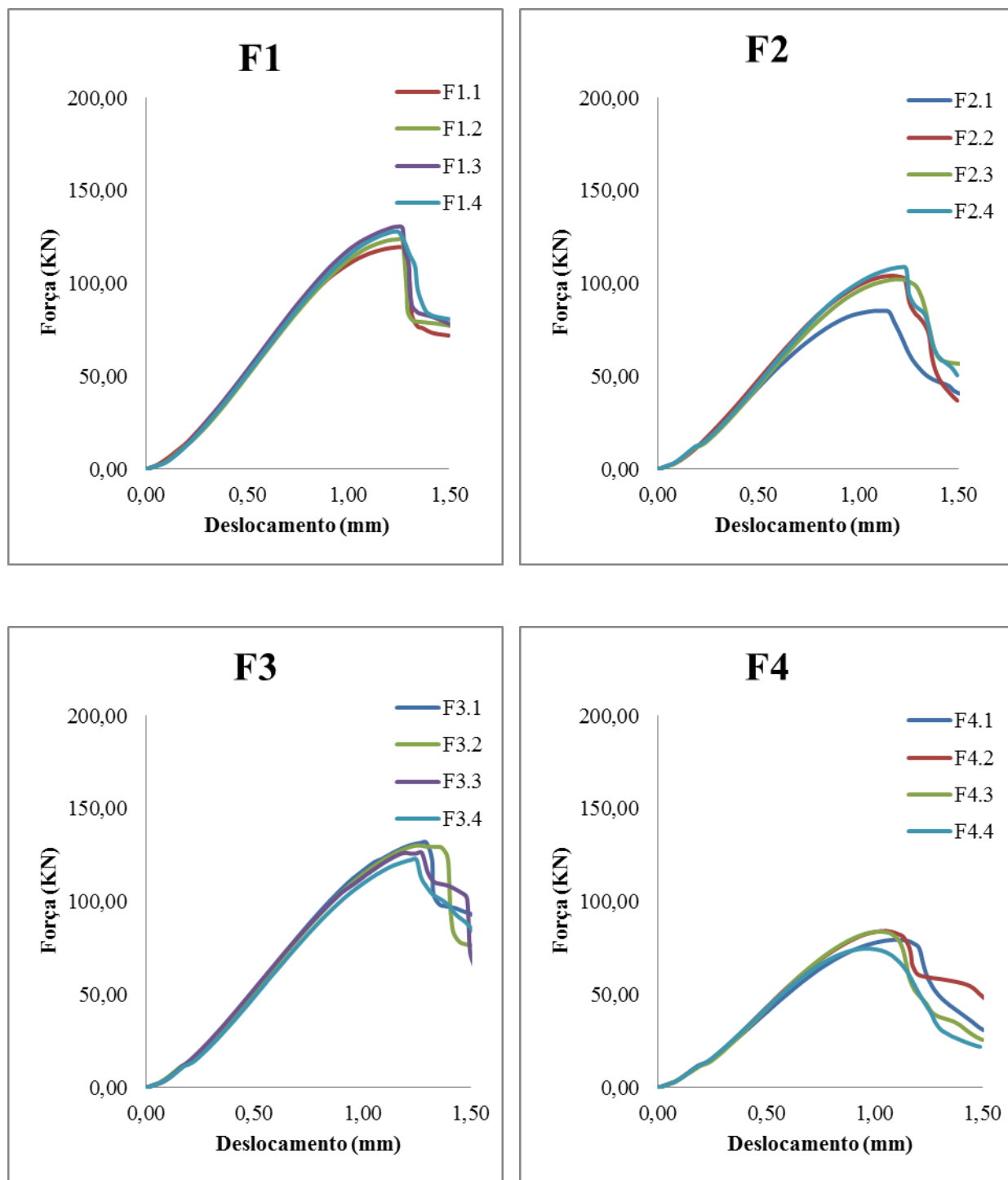


Figura A.135 - Gráficos força/deslocamento obtidos no ensaio de compressão: Plano experimental de AP s/ silano

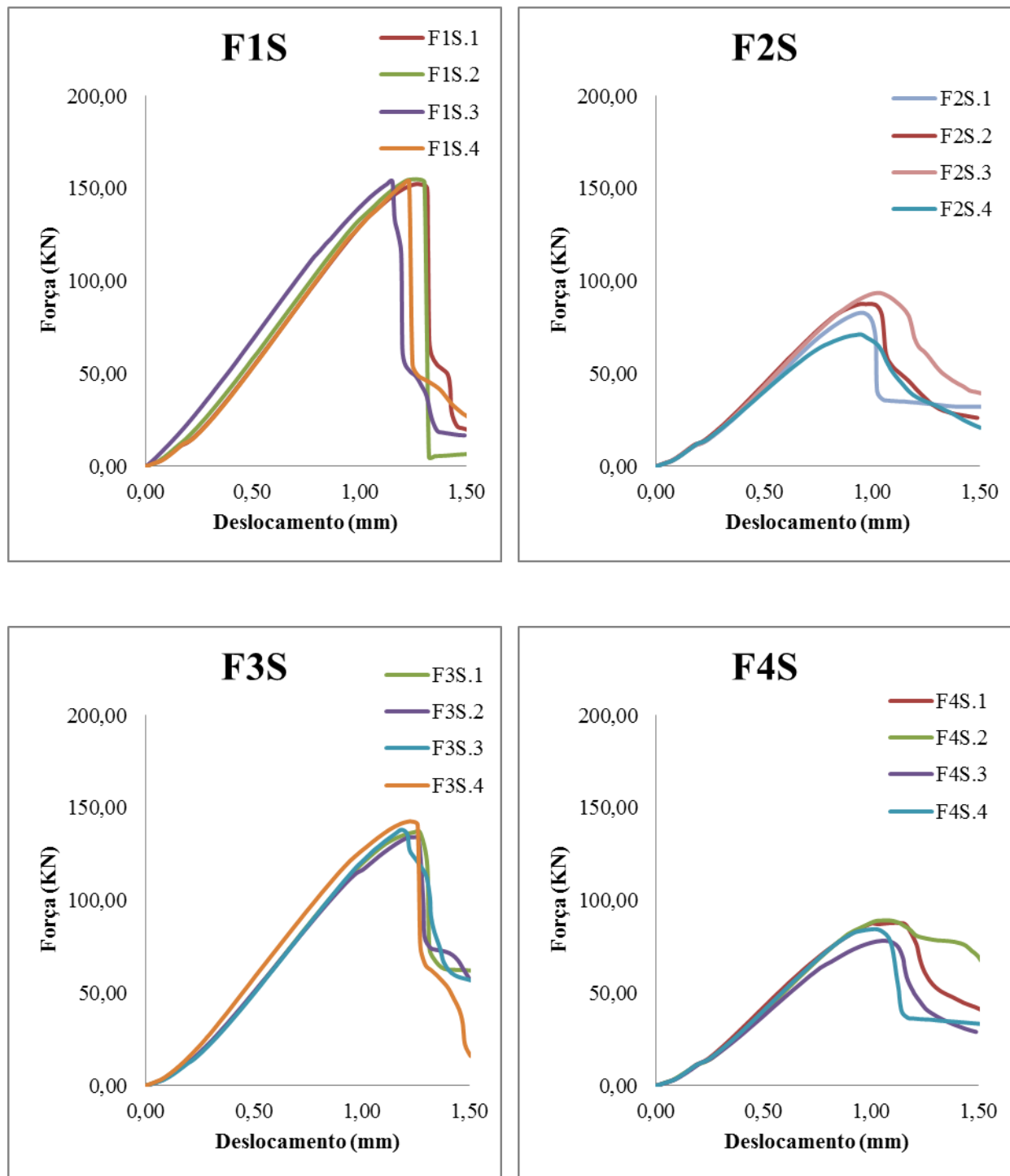


Figura A.136 - Gráficos força/deslocamento obtidos no ensaio de compressão: Plano experimental de AP c/ silano

